

## Herstellung uranbasierter Keramiken mittels interner Gelierung zur Konversion trivalenter Actinoiden

Henrik Daniels





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)  
Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit (IEK-6)

# **Herstellung uranbasierter Keramiken mittels interner Gelierung zur Konversion trivalenter Actinoiden**

Henrik Daniels

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 142

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-794-8



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
D-52425 Jülich  
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2012

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 142

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2012)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-794-8

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)  
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

# Kurzfassung

Eine Alternative zur derzeitigen direkten Endlagerung der langlebigen Radionuklide, unter anderem den minoren Actinoiden Neptunium, Americium, Curium und Californium, ist deren selektive Abtrennung aus den radioaktiven Abfällen und ihre anschließende Umwandlung durch Neutronenbestrahlung in Stoffe mit geringerem radioaktivem Gefährdungspotential. Die Neutronenbestrahlung kann entweder mit Hilfe von Neutronenquellen oder in Kernreaktoren der nächsten Generation erfolgen.

Die minoren Actinoiden müssen vor ihrer Umwandlung in eine geeignete chemische und physikalische Form überführt werden. Das Verfahren der internen Gelierung eröffnet einen Weg, über den aus einer Metallsalzlösung direkt ein amorphes Gel in Form kleiner Kerne hergestellt werden kann.

Durch die Anwesenheit verschiedenartiger Metallionen sowie Änderungen des pH-Werts in einer Gelierungs-Ausgangslösung ergibt sich ein komplexes Hydrolyseverhalten dieser Elemente vor und während der Gelierung. Daher wurden Voruntersuchungen mit Uran und Neodym als Simulat für die minoren Actinoiden durchgeführt. Es konnten nach Ermittlung der passenden Gelierungsparameter erfolgreich Uran-Neodym Gel-Kerne hergestellt werden, die auch bei der thermischen Behandlung intakt blieben.

Darauf aufbauend wurden erfolgreich Uran-Plutonium und Uran-Americium Gele hergestellt, die im Anschluss thermisch behandelt wurden. Es zeigte sich eine gute Übertragbarkeit der mit dem Uran-Neodym System ermittelten Parameter.

Zusätzlich wurden Untersuchungen zur Verringerung der Säurestärke in uranbasierten Stammlösungen für die interne Gelierung durchgeführt. Hierdurch konnte die Menge der eingesetzten Gelierungskemikalien Harnstoff und Hexamethylenetetramin reduziert werden, was zu einer besseren Gelqualität führte und die Uran-Americium Gelierung erst ermöglichte.

Um die Radiolysestabilität von Harnstoff und Hexamethylenetetramin zu untersuchen, wurden deren Lösungen unterschiedlich hohen Strahlungsdosen ausgesetzt. Es zeigte sich eine hohe Radiolysestabilität dieser Verbindungen in wässriger Lösung.

# Abstract

Alternative to today's direct final waste disposal strategy of long-lived radionuclides, for example the minor actinides neptunium, americium, curium and californium, is their selective separation from the radioactive wastestream with subsequent transmutation by neutron irradiation. Hereby it is possible to obtain nuclides with a lower risk-potential concerning their radiotoxicity. Neutron irradiation can be carried out either with neutron sources or in the next generation of nuclear reactors.

Before the treatment, the minor actinides need to be converted in a suitable chemical and physical form. Internal gelation offers a route through which amorphous gel-spheres can be obtained directly from a metal-salt solution.

Due to the presence of different types of metal ions as well as changing pH-values in a stock solution, a complex hydrolysis behaviour of these elements before and during gelation occurs. Therefore, investigations with uranium and neodymium as a minor actinide surrogate were carried out. As a result of suitable gelation-parameters, uranium-neodymium gel-spheres were successfully synthesised. The spheres also stayed intact during the subsequent thermal treatment.

Based upon these findings, uranium-plutonium and uranium-americium gels were successfully created. For these systems, the determined parameters for the uranium-neodymium gelation could also be applied.

Additionally, investigations to reduce the acidity of uranium-based stock solutions for internal gelation were carried out. The necessary amount of urea and hexamethylenetetramine to induce gelation could hereby be decreased. This led to a general increase of the gel quality and made it possible to carry out uranium-americium gelation in the first place.

To investigate the stability of urea and hexamethylenetetramine, solutions of these chemicals were irradiated with different radiation doses. These chemicals showed a high stability against radiolysis in aqueous solutions.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>15</b>
2.1	Friedliche Nutzung von Kernenergie . . . . .	15
2.1.1	Kernkraftwerke zur Energieerzeugung . . . . .	15
2.1.2	Brennstoffkreislauf . . . . .	17
2.1.3	Radioaktiver Abfall und Kernbrennstoffwiederaufarbeitung . . .	18
2.1.3.1	Radiotoxizität und Dosisbegriffe . . . . .	18
2.1.3.2	Radiotoxizität von bestrahlten Kernbrennstoffen . . . .	20
2.1.3.3	Rückgewinnung von Uran und Plutonium bei der Wiederaufarbeitung . . . . .	22
2.1.3.4	Abtrennung der Spaltprodukte und minoren Actinoiden bei der Wiederaufarbeitung . . . . .	23
2.1.3.5	Abfallklassifizierung . . . . .	23
2.1.3.6	Verglasung von radioaktiven Abfällen . . . . .	26
2.1.3.7	Keramische Matrices für die Endlagerung . . . . .	28
2.1.4	Induzierte Kernreaktionen . . . . .	29
2.1.4.1	Transmutation . . . . .	29
2.2	Chemische Grundlagen . . . . .	31
2.2.1	Chemie ausgewählter f-Elemente . . . . .	31
2.2.2	Hydrolysechemie der Actinoiden . . . . .	36
2.2.3	Speziation in Uran, Neodym, Plutonium und Americium Lösungen . . . . .	37
2.2.4	Berechnung von Gleichgewichtszusammensetzungen in wässrigen Lösungen . . . . .	38
2.3	Herstellungsverfahren von Kernbrennstoffen . . . . .	40
2.4	Sol-Gel Prozesse im nuklearen Kontext . . . . .	42
2.4.1	Externe Gelierung . . . . .	42

2.4.2	Interne Gelierung . . . . .	45
2.4.3	Chemie der internen Urangelierung . . . . .	47
2.4.4	Acid-Deficient Uranyl-Nitrate . . . . .	49
2.4.5	Parameter der Solformulierung . . . . .	50
2.5	Thermische Behandlung von uranbasierten Gelen . . . . .	51
2.5.1	Thermisches Verhalten von Uranoxiden und Mischkristallbildung	52
<b>3</b>	<b>Materialien und Methoden</b>	<b>54</b>
3.1	Materialien . . . . .	54
3.2	Charakterisierungsmethoden . . . . .	54
3.2.1	Charakterisierung von Lösungen . . . . .	54
3.2.2	Charakterisierung von Feststoffen . . . . .	56
3.3	Bestimmung des Gelierungspunktes . . . . .	57
3.4	Herstellung von Acid-Deficient Uranyl-Nitrate . . . . .	57
3.5	Bestrahlung von Harnstoff- und HMTA-Lösungen . . . . .	58
3.6	Herstellung von Gel-Kernen . . . . .	59
3.6.1	Arbeiten im IEK-6, Forschungszentrum Jülich . . . . .	59
3.6.2	Arbeiten bei der CEA, Marcoule, Frankreich . . . . .	61
3.7	Thermische Behandlung von Gel-Kernen . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>65</b>
4.1	Gelierungsverhalten von Präkursorlösungen . . . . .	65
4.1.1	Computergestützte Berechnungen der Speziation in Gelierungs- lösungen . . . . .	65
4.1.2	Charakterisierung von Gelierungslösungen . . . . .	71
4.1.2.1	UV-Vis Messungen . . . . .	71
4.1.2.2	Titrationen . . . . .	74
4.1.2.3	pH-Isothermen des Harnstoff-HMTA Systems . . . . .	75
4.1.3	Bestimmung von Gelierungstemperaturen . . . . .	76
4.2	Acid-Deficient Uranyl-Nitrate . . . . .	83
4.2.1	Möglichkeiten zur chemischen Denitrierung von Uranylnitratlö- sungen . . . . .	83
4.2.2	Herstellung durch die Extraktion von Salpetersäure aus einer Uranylnitratlösung . . . . .	84
4.2.3	Herstellung durch die Auflösung von $U_3O_8$ in konzentrierter Sal- petersäure . . . . .	90

4.2.4	Herstellung durch die Auflösung von $\text{UO}_3$ in einer Uranylнитrat- lösung . . . . .	91
4.3	Bestrahlung von Harnstoff- und HMTA-Lösungen . . . . .	94
4.4	Herstellung von Uran Gelen . . . . .	99
4.5	Herstellung von Uran-Neodym Gelen . . . . .	101
4.6	Herstellung von Uran-Plutonium Gelen . . . . .	104
4.6.1	Darstellung und Charakterisierung der Uran(VI)-Plutonium(III) Stammlösungen . . . . .	104
4.6.2	Uran-Plutonium Gelierung . . . . .	106
4.7	Herstellung von Uran-Americium Gelen . . . . .	109
4.7.1	Darstellung und Charakterisierung der Uran(VI)-Americium(III) Stammlösung . . . . .	109
4.7.2	Uran-Americium Gelierung . . . . .	110
4.8	Thermische Behandlung . . . . .	113
4.8.1	Thermische Behandlung der Uran- und Uran-Neodym Kerne . .	114
4.8.2	Thermische Behandlung der Uran-Plutonium Kerne . . . . .	125
4.8.3	Thermische Behandlung der Uran-Americium Kerne . . . . .	128
<b>5</b>	<b>Fazit</b>	<b>132</b>
5.1	Zusammenfassung . . . . .	132
5.2	Ausblick . . . . .	134
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>135</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>141</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>
	<b>Danksagungen</b>	<b>153</b>

## Abkürzungsverzeichnis

<b>ADS</b>	Accelerator driven System
<b>ADUN</b>	Acid-Deficient Uranyl-Nitrate
<b>ALI</b>	Annual Limits on Intake of Radionuclides by Workers
<b>AlO<sub>x</sub></b>	Aluminumoxid (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
<b>An</b>	Actinoide
<b>Bq</b>	Becquerel
<b>CANDU</b>	Canada Deuterium Uranium Reactor
<b>DIAMEX</b>	Diamide Extraction
<b>eV</b>	Elektronenvolt
<b>GANEX</b>	Group Actinide Extraction
<b>GFR</b>	Gas-cooled Fast Reactor (dt.: Schneller, gasgekühlter Reaktor)
<b>GIF</b>	Generation IV International Forum
<b>Gy</b>	Gray
<b>HAW</b>	High Active Waste (dt.: Hochradioaktiver Abfall)
<b>HMTA</b>	Hexamethylentetramin
<b>kBq</b>	Kilobecquerel
<b>KEMA</b>	Keuring van Electrotechnische Materialen at Arnhem
<b>Ln</b>	Lanthanoide
<b>LFR</b>	Lead-cooled Fast Reactor (dt.: Schneller, bleigekühlter Reaktor)
<b>LSC</b>	Liquid scintillation counting (dt.: Flüssigszintillationsmessung)
<b>MBq</b>	Megabecquerel
<b>MeV</b>	Megaelektronenvolt

<b>MGy</b>	Megagray
<b>MOX</b>	Mixed oxide fuel (dt.: Mischoxidbrennstoff)
<b>mSv</b>	Millisievert
<b>NMR</b>	Nuclear magnetic resonance spectroscopy (dt.:Kernspinresonanzspektroskopie)
<b>ORNL</b>	Oak Ridge National Laboratory
<b>PUREX</b>	Plutonium and Uranium Recovery by Extraction
<b>RBMK</b>	Реактор Большой Мощности Канальный (dt.: Hochleistungs-Reaktor mit Kanälen)
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>Sv</b>	Sievert
<b>TBP</b>	Tributylphosphat
<b>TG-DSC</b>	Thermogravimetric analysis & Differential scanning calorimetry (dt.: Thermogravimetrie mit gleichzeitiger dynamischer Differenzkalorimetrie)
<b>TG-DTA</b>	Thermogravimetric analysis & Differential thermal analysis (dt.: Thermogravimetrie mit gleichzeitiger Differenz-Thermoanalyse)
<b>TPH</b>	Total petroleum hydrocarbon; Lösungsmittel bestehend aus verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einer mittleren Kettenlänge von zwölf C-Atomen
<b>T<sub>SM</sub></b>	Tonne Schwermetall
<b>TWh</b>	Terrawattstunden
<b>TWh<sub>e</sub></b>	Terrawattstunden elektrische Energie
<b>UV-Vis</b>	Ultraviolet-visible spectroscopy (dt.: Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Lichtspektrum)
<b>UN</b>	Uranylinitrat



<b>WAA</b>	Wiederaufarbeitung
<b>WAK</b>	Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe
<b>XRD</b>	X-Ray powder diffraction (dt.: Röntgenpulverdiffraktometrie)

# 1 Einführung

Die Frage nach einer geeigneten Lösung zur Endlagerung von nuklearen Abfällen ist seit den Anfängen der Energiegewinnung durch Kernkraft Gegenstand wissenschaftlicher und auch gesellschaftlicher Diskussionen. Ein zentraler Punkt, der insbesondere auch durch die breite Öffentlichkeit in den Mittelpunkt gerückt wird, ist die Frage nach der Langzeit-Endlagersicherheit. Um eine Gefahr für Menschen durch Bestandteile von bestrahltem Kernbrennstoff auszuschließen, muss dieser sicher eingeschlossen für mehrere 100.000 Jahre gelagert werden. Nach dieser Zeit befindet sich das Gefährdungspotential dieser Abfälle wieder auf dem Niveau von natürlich vorkommendem Uran.

Die Auftrennung des bestrahlten Kernbrennstoffes in seine chemischen Bestandteile ist ein Ansatz, um diese Lagerzeit zu verkürzen. Unverbrauchter Brennstoff kann wieder der Brennstoffherstellung zugeführt werden, während die restlichen, nicht mehr zur Energiegewinnung nutzbaren Bestandteile ihren Eigenschaften entsprechend behandelt werden können.

Ein Teil dieses Abfalls, die sogenannten minoren Actinoiden, liefern, obwohl sie nur einen sehr kleinen Anteil seiner Gesamtmasse ausmachen, den Hauptgrund für die Notwendigkeit der langen Endlagerung. Es sind auf Grund der Kombination ihrer chemischen Eigenschaften und ihrer Radiotoxizität die gefährlichsten Bestandteile dieses Abfalls.

Mit Hilfe eines neuen Entsorgungskonzeptes, dem so genannten Partitioning & Transmutation (P&T), können die minoren Actinoiden (Neptunium, Americium, Curium und Californium) durch Neutronenbestrahlung in Elemente mit geringerem Gefährdungspotential umgewandelt werden. Um dieses Verfahren anwenden zu können, müssen alle beteiligten Prozesse im Detail verstanden und beherrscht werden.

Gegenstand intensiver Forschung und Entwicklung sind daher die Abtrennung der minoren Actinoiden durch Flüssigextraktion, sowie die anschließende Konversion der in Lösung vorliegenden Nuklide in eine feste Matrix, um eine Neutronenbestrahlung zu realisieren. Während die entsprechenden Extraktionsverfahren im Labormaßstab

unter realen Bedingungen bereits erfolgreich getestet worden sind, befindet sich der Konversionsschritt, mit Beteiligung der minoren Actinoiden, auch im Labormaßstab, noch in der Entwicklungsstufe. Zwar existieren bereits konventionelle Verfahren, die die Herstellung entsprechender Matrices für die Neutronenbestrahlung ermöglichen, jedoch sind diese unter Anderem mit erheblichen Nachteilen bezüglich Kontaminationsgefahr und Automatisierungspotential verbunden. Somit ist die Entwicklung neuartiger, sicherer und beherrschbarer Konversionsverfahren ein integraler Bestandteil um eine Transmutation der minoren Actinoiden durchführen zu können.

Diese Arbeit beschäftigt sich im Rahmen dieses P&T Konzeptes mit der Herstellung von uranbasierten Keramiken, in die die minoren Actinoiden eingebaut werden können. Fernziel ist die Entwicklung eines Prozesses, mit dem sich zuverlässig und sicher diese Keramiken herstellen lassen, um mit ihrer Hilfe die Transmutation der minoren Actinoiden durch schnelle Neutronen durchzuführen.

Bereits in den 1960er Jahren und den darauf folgenden Jahrzehnten wurde gezeigt, dass das Verfahren der internen Gelierung geeignet ist, um reine Urankeramiken herzustellen. Bis heute konnten jedoch die chemischen Mechanismen der internen Gelierung nicht vollständig geklärt werden. Auch ist die Herstellung von Urangelen mit Zusatz von dreiwertigen f-Elementen wenig untersucht. Ein weiteres Problem stellt die thermische Behandlung von Gelen dar, da, sofern sie in einer definierten geometrischen Form wie beispielsweise einer Kugel vorliegen, sich sehr schnell Spannungen durch Phasenumwandlungen und Chemikalienzersetzung aufbauen und zu Rissen führen können. Um die Gründe für dieses Verhalten zu verstehen, sind Versuche zur Herstellung von Gelen, und ihrem Gelierungsverhalten notwendig. Auch sollen die Mechanismen während der thermischen Behandlung näher untersucht werden. Zusätzlich sind Untersuchungen zur Speziation in Gelierungs-Stammlösungen erforderlich, um ein besseres Verständnis der chemischen Interaktion aller beteiligten Spezies untereinander zu erhalten. Da gerade beim Einbau von Transuranen die kumulierte Dosis und somit die stattfindende Radiolyse der beteiligten Lösungen und Gele deutliche Auswirkungen auf die Gelierungschemie und die Integrität der Produkte haben kann, wird auch dieser Sachverhalt mit seinen Konsequenzen näher betrachtet werden.

Durch diese Untersuchungen soll ein Beitrag zum weiteren Verständnis der Chemie der internen Urangelierung geliefert werden. Darüber hinaus sollen die Vor- und Nachteile dieses Verfahrens, speziell im nuklearen Kontext betrachtet werden, um zu den Grundlagen für eine zukünftige, fortschrittlichere nukleare Abfallentsorgung beizutragen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Friedliche Nutzung von Kernenergie

Kernreaktionen laufen unter der Abgabe und Aufnahme von Energien im Bereich von Megaelektronenvolt (MeV) pro Reaktion ab. Finden diese Reaktionen beispielsweise in Wasser statt, kann die resultierende Wärmetönung im Sinne einer Wärmekraftmaschine verwendet werden. Dieses Prinzip ist die Grundlage der friedlichen Nutzung von Kernenergie.

Wird eine genügende Masse eines spaltbaren Nuklids zusammengebracht, kann sich eine sich selbst erhaltene Reaktionskette etablieren. Die sogenannte „kritische Masse“, die sich je nach spaltbarem Nuklid unterscheidet, definiert in Abhängigkeit der Geometrie die Mindestmasse, ab der diese Kettenreaktion stattfinden kann. Als Grundprinzip gilt, dass mindestens soviel neue Neutronen nutzbar entstehen müssen, wie durch Kernreaktionen verbraucht werden.

Vor mehr als 50 Jahren begann die Erzeugung von elektrischer Energie durch Kernkraftwerke, erst in Form von Versuchsreaktoren, etwas später dann in Form von kommerziellen Kraftwerken. Zurzeit liefern weltweit 440 Kernreaktoren Energie. Sie werden im Jahr 2011 68.971 Tonnen Natururan verbrauchen und dabei circa 2630 Terawattstunden elektrische Energie ( $\text{TWh}_{\text{el}}$ ) ( $1 \text{ TWh} = 10^{12} \text{ Wattstunden}$ ) erzeugt haben. Dies entspricht 13.8 % des weltweiten Bedarfs [1].

#### 2.1.1 Kernkraftwerke zur Energieerzeugung

Zur Kontrolle sowie Nutzbarmachung von Kernspaltungsreaktionen stehen verschiedene Kraftwerkskonzepte zur Verfügung.

Am stärksten verbreitet sind Leichtwasserreaktoren in Siede- und Druckwasserausführung. Hierbei wird Wasser sowohl als Moderator zum Abbremsen der Spaltneutronen als auch als Kühlmittel verwendet. Beim Siedewasserreaktor wird durch die bei der Kernspaltung freiwerdende Wärme das Wasser bis zum Sieden erhitzt und mit dem

erzeugten Dampf direkt ein Generator über eine Turbine zur Stromerzeugung angetrieben. Gesteuert wird der Neutronenfluss und damit die Leistung des Reaktors durch einfahrbare Neutronenabsorber (Steuerstäbe).

Beim Druckwasserreaktor bleibt das Wasser durch den hohen Druck im Primärkühlkreislauf flüssig. Über Wärmetauscher wird im Sekundärkühlkreislauf Dampf erzeugt, mit dessen Hilfe eine Turbine angetrieben wird, die in Verbindung mit einem Generator Strom erzeugt. Auch hier erfolgt die Kontrolle des Reaktors über Steuerstäbe. In Abbildung 2.1 ist das Schema eines Druckwasserreaktors dargestellt.

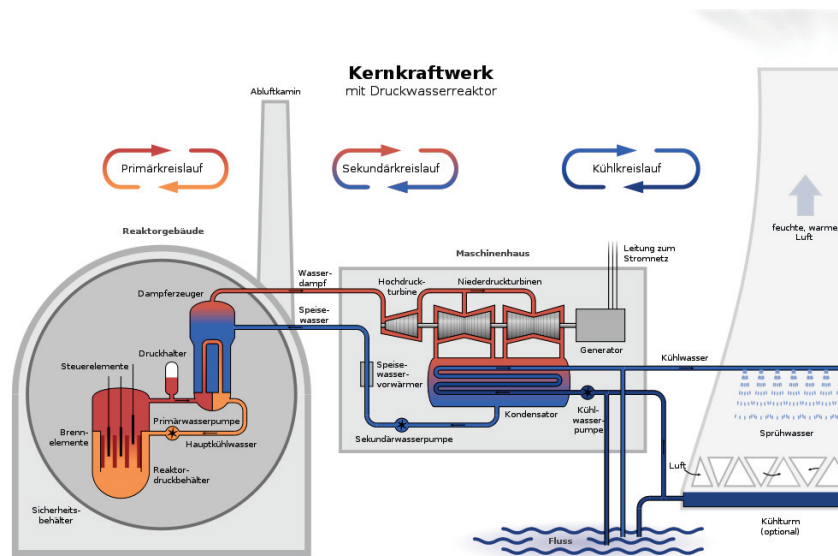


Abbildung 2.1: Schema eines Druckwasserreaktors [2].

Heutzutage haben Druckwasserreaktoren die Siedewasserreaktoren weitgehend abgelöst, bedingt hauptsächlich durch sicherheitstechnische Gründe. Der „European Pressurised Reactor“ (EPR) ist die zur Zeit aktuelle Entwicklungsstufe und repräsentiert die sogenannte „Generation III+“ der Kernkraftwerke. Die über die Generationen vorgenommenen Veränderungen betreffen im Wesentlichen die aktiven und passiven Sicherheitseinrichtungen sowie die inhärente Sicherheit der Reaktoren.

Neben den leichtwassergekühlten und -moderierten Kernkraftwerken existieren auch schwerwassermodierte Konzepte, wie zum Beispiel der Canada Deuterium Uranium Reactor (CANDU), dessen wesentlicher Vorteil ist, dass Uran natürlicher Isotopen-

zusammensetzung verwendet und auf einen Anreicherungsschritt zur Erhöhung des  $^{235}\text{U}$ -Gehalts verzichtet werden kann.

Darüber hinaus existieren graphitmoderierte Reaktoren, die zunächst zur Produktion von waffenfähigem  $^{239}\text{Pu}$  eingesetzt wurden. Hier kann der das Plutonium enthaltende Brennstoff während des Betriebes entnommen und durch frischen ersetzt werden. Eine Kombination der Plutoniumherstellung und Energiegewinnung wurde beispielsweise im russischen Реактор Большой Мощности Канальный (dt.: Hochleistungs-Reaktor mit Kanälen) (RBMK) umgesetzt. Hier wird zwar mit Wasser gekühlt, jedoch mit Graphit moderiert. Die Brennstäbe befinden sich separiert in gekühlten Hüllrohren, so dass auch hier eine Entnahme während des Betriebs stattfinden kann. Konzeptionelle Mängel und fehlende inhärente Sicherheit führten jedoch in Kombination mit menschlichem Versagen im Jahr 1986 zum Reaktorunglück von Tschernobyl. Auch Ereignisse wie 1957 in Windscale und 1979 auf Three Mile Island verdeutlichten die Nachteile der graphitmoderierten Reaktoren zu dieser Zeit [3–6].

Die nächste Generation von Kernkraftwerken, „Generation IV“ genannt, beinhaltet gemäß Vereinbarungen des Forschungsverbundes „Generation IV International Forum“ (GIF) neuartige Reaktorkonzepte, die ab dem Jahr 2030 zum Einsatz kommen sollen. Bei diesen Konzepten stellen Sicherheit, Effizienz und Reduktion des Abfallaufkommens zentrale Forschungsziele dar. Es werden wasser-, salzschmelzen-, flüssigmetall- und gasgekühlte Reaktorkonzepte vorgeschlagen. Da einige dieser Reaktoren, wie beispielsweise der „Schnelle, gasgekühlte Reaktor“ (Gas-cooled Fast Reactor, GFR) oder der „Schnelle, bleigekühlte Reaktor“ (Lead-cooled Fast Reactor, LFR), mit schnellen Neutronenspektren arbeiten, besteht die Möglichkeit höhere langlebige und daher stark radiotoxische Actinoiden durch neutroneninduzierte Spaltungsreaktionen in stabile oder kurzlebige leichtere Elemente zu überführen (Transmutation) [7–10].

### 2.1.2 Brennstoffkreislauf

Der Begriff Brennstoffkreislauf bezeichnet den Weg des Kernbrennstoffs im Rahmen von Ver- und Entsorgung. Er beginnt mit dem Uranerzabbau, physikalischen und chemischen Aufreinigungsschritten des Urans, seiner Anreicherung und der Brennelementherstellung, dem sogenannten „Front-End“. Dann folgt der Einsatz im Reaktor und im Anschluss das „Back-End“ mit Zwischenlagerung, einer eventuellen Wiederaufbereitung sowie Zwischen- und Endlagerung der konditionierten Abfälle. In Abbildung 2.2 ist der Brennstoffkreislauf mit integriertem Wiederaufarbeitungsschritt gezeigt. Dieses Konzept findet zum Beispiel in Frankreich und England Anwendung.

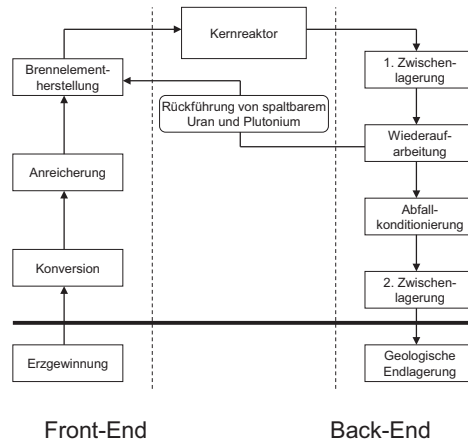


Abbildung 2.2: Brennstoffkreislauf mit Wiederaufarbeitung.

Zur Zeit findet in Deutschland keine Wiederaufarbeitung statt. Dass heißt, einmal bestrahlter Kernbrennstoff wird nicht wieder verwertet, sondern konditioniert und gelagert. Da aber in der Vergangenheit bestrahlter Kernbrennstoff auch aus deutschen Kernkraftwerken in der französischen Wiederaufarbeitungsanlage „La Hague“ behandelt wurde, werden auch in ein deutsches Endlager Wiederaufarbeitungsabfälle eingebracht werden.

Die Motivation der nuklearen Wiederaufarbeitung sind Abfallminimierung und Rückgewinnung von größtenteils unverbrauchtem Kernbrennstoff. Alle Prozesse, die sich in diesem Rahmen mit der Herstellung und Entsorgung des Brennstoffes beschäftigen, zielen auf die Abtrennung einzelner radioaktiver Stoffgruppen ab. Je effizienter diese Abtrennungen erfolgen, desto besser kann im weiteren Verlauf mit den jeweiligen Radionukliden, entsprechend ihren Eigenschaften, umgegangen werden [7].

## 2.1.3 Radioaktiver Abfall und Kernbrennstoffwiederaufarbeitung

### 2.1.3.1 Radiotoxizität und Dosisbegriffe

Durch die bei radioaktiven Zerfällen freigesetzte Energie können chemische Bindungen zerstört, Reaktionen ausgelöst und dadurch neue chemische Spezies gebildet werden. Daher ist bei der Gefahrenbeurteilung eines radioaktiven Nuklids nicht nur seine

chemische Form und das damit verbundene Gefährdungspotential (Chemotoxizität), sondern auch das durch Radioaktivität bedingte zusätzliche Gefährdungspotential (Radiotoxizität) zu berücksichtigen.

Die durch radioaktive Strahlung eingetragene Energiemenge pro Masse wird als Energiedosis oder Gray (Gy) mit der Einheit  $\frac{J}{kg}$  bezeichnet. Angepasst durch Wichtungsfaktoren für Eigenschaften wie Art der Strahlung und Energiebereich ergibt sich die Einheit Sievert (Sv).

Die Dosisleistung in Sv/h ist ein Maß für die Schädigung, die durch den Zerfall eines Nuklidtyps pro Zeit in biologischem Gewebe hervorgerufen wird. Die sich daraus ergebende Dosis, erhalten über einen Zeitraum, gibt einen Anhaltspunkt für die Gesamtschädigung. Die Gesamtexposition eines in Deutschland lebenden Menschen durch natürliche und zivilisatorische Strahlenquellen betrug im Jahr 2009 insgesamt 3,9 Millisievert (mSv) [11].

Die Abschätzung der tatsächlichen Radiotoxizität eines Nuklids kann nicht alleine durch seine Dosisleistung erfolgen. Bei einer Bestrahlung von außen spielen beispielsweise  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlung auf Grund ihrer Reichweite und ihres Durchdringungsvermögens keine oder nur eine untergeordnete Rolle. Bei der Inkorporation einer radioaktiven Quelle ist der Anteil an der durch diese Strahlungsarten verursachten Schädigungen jedoch erheblich, da in diesem Falle weder Abstand noch Abschirmung vorhanden sind. Die Verweilzeit einer radioaktiven Quelle im Körper ist ein weiterer wichtiger Faktor. Dieser ist abhängig von der physikalischen Halbwertszeit des Nuklids sowie seiner von der Chemie bestimmten Verweilzeit im menschlichen Körper, beschrieben durch die biologische Halbwertszeit.

Aus diesen Parametern lässt sich die Radiotoxizität einzelner Nuklide abschätzen. So beträgt der Dosisfaktor für die effektive Dosis bei  $^{14}\text{C}$  Inhalation  $5,7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Sv}}{\text{Bq}}$ , während dieser für  $^{241}\text{Am}$  bei  $1,3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Sv}}{\text{Bq}}$  liegt [12, 13]. Ein weiterer Anhaltspunkt sind die „Annual Limits on Intake of Radionuclides by Workers“ (ALI) der Internationalen Strahlenschutzkommission. Diese sind für die minoren Actinoiden und einige Spaltprodukte in Tabelle 2.1 dargestellt. Für die minoren Actinoiden gelten jährliche Inkorporationsgrenzen im zweistelligen Kilobecquerel (kBq) Bereich, während für die meisten Spaltprodukte ALIs in der Höhe von Megabecquerel (MBq) und mehr gelten. Durch diese Berechnungen und Richtwerte kann abgeleitet werden, wie lange und in welcher Weise beispielsweise bestrahlter Kernbrennstoff, insbesondere wegen der minoren Actinoiden, eingeschlossen werden muss, um keine Gefährdung für die Bevölkerung darzustellen [9].



Tabelle 2.1: Annual Limits on Intake of Radionuclides by Workers (ALI) von ausgesuchten Actinoiden und Spaltprodukten in hochradioaktivem Abfall bei Inkorporation durch Verschlucken [14].

minore Actinoiden		Spaltprodukte	
Nuklid	ALI / Bq	Nuklid	ALI / Bq
$^{246}\text{Cm}$	$3 \cdot 10^4$	$^{137}\text{Cs}$	$1 \cdot 10^6$
$^{243}\text{Am}$	$3 \cdot 10^4$	$^{135}\text{Cs}$	$1 \cdot 10^7$
$^{241}\text{Am}$	$3 \cdot 10^4$	$^{129}\text{I}$	$2 \cdot 10^5$
$^{240}\text{Pu}$	$4 \cdot 10^4$	$^{126}\text{Sn}$	$3 \cdot 10^6$
$^{239}\text{Pu}$	$4 \cdot 10^4$	$^{99}\text{Tc}$	$3 \cdot 10^7$
$^{237}\text{Np}$	$3 \cdot 10^4$	$^{90}\text{Sr}$	$6 \cdot 10^5$

### 2.1.3.2 Radiotoxizität von bestrahlten Kernbrennstoffen

Bei der Wiederaufarbeitung des bestrahlten Kernbrennstoffes wird, wie bei der Kernbrennstoffherstellung, eine Abtrennung unerwünschter Bestandteile vorgenommen. Während für frischen Brennstoff angestrebt wird, möglichst reines Uranoxid mit einem Anreicherungsgrad von 3-4 %  $^{235}\text{U}$  zu erhalten, so kann bei abgebrannten Brennelementen eine Abtrennung von Uran, Plutonium, den Spaltprodukten und weiteren Transuranen (Elemente mit einer Ordnungszahl höher als Uran ( $Z=92$ )) durchgeführt werden. Im Rahmen der Wiederaufarbeitung können Uran und Plutonium für die Herstellung von Mischoxid-(MOX-)Brennelementen wieder in den Brennstoffkreislauf zurückgeführt werden. Die Spaltprodukte und die weiteren Transurane werden als High Active Waste (dt.: Hochradioaktiver Abfall) (HAW) deklariert, in einer Glasmatrix fixiert und endgelagert [7].

Nach mehrjähriger Bestrahlung in einem konventionellen Druckwasserreaktor (Abbrand: 50 GWt/ $T_{\text{SM}}$ ) sind in einem Uranbrennelement die in Tabelle 2.2 aufgeführten wesentlichen Bestandteile vorhanden.

Da bei der heutigen Wiederaufbereitung nur Plutonium und Uran abgetrennt und in den Brennstoffkreislauf zurückgeführt werden, stellt sich die Frage nach dem Verbleib der restlichen Produktgruppen. Entscheidend für deren Art der Endlagerung und ihrer allgemeinen Weiterbehandlung ist die Radiotoxizität (vgl. Abschnitt 2.1.3.1).

Aus Abbildung 2.3 geht hervor, dass die Actinoide wie Plutonium oder Americium den größten Anteil der Langzeitradiotoxizität ausmachen und es mehr als 1.000.000

Jahre dauert, bis diese wieder mit unbestrahltem Kernbrennstoff vergleichbare Werte erreicht hat.

Tabelle 2.2: Zusammensetzung bestrahlter Brennelemente nach [1], Abbrand: 50 GWt/T<sub>SM</sub>.

Bestandteil	Gew. %
Uran	95,6
Spaltprodukte	3,4
Plutonium	0,9
Langlebige Spaltprodukte (z.B.: <sup>135</sup> Cs, <sup>129</sup> I, <sup>99</sup> Tc)	0,1
minore Actinoide (Np, Am, Cm)	0,1

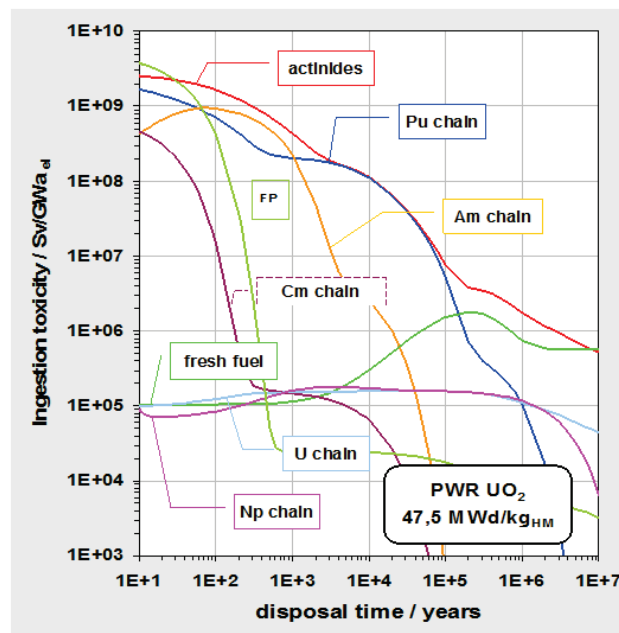


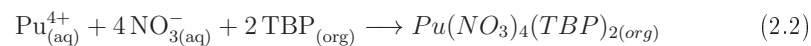
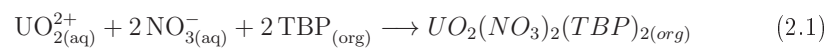
Abbildung 2.3: Radiotoxizitätsverlauf der Bestandteile von eingesetzten Brennelementen [15].

### 2.1.3.3 Rückgewinnung von Uran und Plutonium bei der Wiederaufarbeitung

Die Alternative zur direkten Endlagerung eingesetzter Brennelemente stellt eine zwischengeschaltete Wiederaufarbeitung dar. Hierbei werden aus den Brennelementen die über 90 % noch nutzbaren Uran- und Plutoniumanteile abgetrennt, um diese dann in MOX-Brennelementen neu einzusetzen.

Nach der Abklinglagerung werden die Brennelemente nicht konditioniert und endgelagert, sondern z.B. in England (Sellafield) oder Frankreich (La Hague) mechanisch zerlegt und der Brennstoff mitsamt den darin enthaltenen Spalt- und Aktivierungsprodukten in Salpetersäure aufgelöst. Mit Hilfe von nasschemischen Verfahren wird die Lösung weiter bearbeitet. Es existieren verschiedene Prozesse zur Wiederaufarbeitung (WAA) von Kernbrennstoffen (vgl. [7]).

Die Abtrennung von Uran und Plutonium erfolgt durch den PUREX Prozess (Plutonium and Uranium Recovery by Extraction). PUREX ist ein Flüssig-Flüssig Extraktionsprozess, bei dem Tributylphosphat (TBP) als Extraktionsmittel, gelöst in Kerosin, zum Einsatz kommt. TBP komplexiert Actinoid-Ionen der Oxidationsstufen +IV und +VI. Nach der Auflösung des Brennstoffes wird Natriumnitrit zugegeben, um Plutonium in Oxidationsstufe +IV zu stabilisieren. Extrahiert wird aus 2-3 molarer, salpetersaurer Lösung nach Gleichungen 2.1 und 2.2 in die organische Phase.



Das Plutonium wird in einem zweiten Schritt durch Reduktion in die dreiwertige Form überführt und geht dadurch in die wässrige Phase über, während Uran in der organischen Phase als Komplex gelöst bleibt. Der dritte Schritt besteht in der Re-Extraktion des Urans aus der organischen Phase durch verdünnte Salpetersäure. In der ursprünglichen wässrigen Phase, dem sog. PUREX-Raffinat, befinden sich nach dem PUREX-Prozess die Spaltprodukte und die dreiwertigen Actinoiden inklusive Neptunium. Diese werden nach dem bisherigen Stand der Technik verlast und als HAW eingelagert [7, 9, 16].

#### **2.1.3.4 Abtrennung der Spaltprodukte und minoren Actinoiden bei der Wiederaufarbeitung**

Aus dem PUREX-Prozess resultiert eine Abfalllösung, deren Langzeitadiotoxizität durch eine weitere Abtrennung der minoren Actinoiden erheblich verringert werden könnte. Ein Ansatz, um dies zu erreichen, ist das P&T-Konzept. Eine Modifikation des PUREX-Prozesses erlaubt auch die Abtrennung von Neptunium. Hierbei wird Np in die Oxidationsstufe +VI überführt, stabilisiert und mit TBP extrahiert. Das Raffinat durchläuft im Anschluss daran zum Beispiel den DIAMEX-Prozess (Diamide Extraction), bei dem die weiteren Actinoiden und die Lanthanoiden zunächst gemeinsam extrahiert werden. Als Extraktionsmittel wird Dimethyl-dibutyl-tetradecylmalonamid eingesetzt, das in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff gelöst ist [16–18].

Aus den isolierten f-Elementen müssen die Actinoiden quantitativ abgetrennt werden, um sie separat behandeln zu können. Die Prozesse für diese selektive Actinoiden Extraktion sind Gegenstand aktueller Forschung und bereits unter realistischen Bedingungen erfolgreich im Labormaßstab getestet worden.

Um eine Proliferation des Plutoniums zu verhindern, werden ebenfalls weitere Konzepte, wie der „Group Actinide Extraction“ (GANEX) Prozess untersucht. Hier liegt Plutonium niemals als einzelnes Element in einer Phase vor, sondern es werden zunächst alle Actinoiden gemeinsam aus der salpeterauren Lösung nach Auflösung der Brennelemente extrahiert. Somit verbleiben nur die Spaltprodukte und die Lanthanoiden direkt in der Ausgangslösung. Aus der separierten organischen Phase werden dann selektiv Uran und Plutonium zusammen zurückextrahiert und der Brennstoffherstellung zugeführt. Die in der organischen Phase verbliebenen minoren Actinoiden werden im Sinne von P&T weiterverarbeitet, während die Lanthanoide mit dem unverwertbaren Spaltproduktgemisch gemeinsam konditioniert und endgelagert werden [19–21].

#### **2.1.3.5 Abfallklassifizierung**

Die Beschaffenheit von radioaktivem Abfall kann stark variieren und erfordert unterschiedliche Behandlungsmethoden in Abhängigkeit von beispielsweise Radioaktivität und chemischer Form. Am anspruchsvollsten zu handhaben sind die 10500 Tonnen an abgebrannten Brennelementen pro Jahr. Die Radioaktivität ist der entscheidende Faktor bei der grundsätzlichen Kategorisierung. Weiterhin ist die Form (fest, flüssig) ausschlaggebend für die weitere Verarbeitung (Konditionierung) und die Endform des Abfallgebundes.

Es existieren 3 international gebräuchliche Aktivitätsstufen, hochradioaktiv, mittelradioaktiv und schwachradioaktiv, die sich an der Volumenaktivität des Abfalls orientieren. Abbildung 2.4 stellt die Bezeichnungen im Zusammenhang mit der Aktivität dar. Des Weiteren sind die prozentualen Abfallvolumina und die Temperaturerhöhung in der Geologie durch die Abfälle in der letzten Spalte ersichtlich.

Nur in Deutschland gibt es noch die Bezeichnungen „wärmeerzeugende Abfälle“ und „Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeerzeugung“. Diese Einteilung wird bezüglich der Endlagerung in der Geologie und dem Einfluss der Temperatur auf die Geologie benutzt. Wärmeerzeugende Abfälle werden voraussichtlich in das Endlager Gorleben, solche mit vernachlässigbarer Wärmeerzeugung in Schacht Konrad verbracht werden. Gorleben ist ein Salzstock, der zur Zeit noch erkundet wird. Steinsalz wird in Deutschland als eine Endlagergeologie für wärmeerzeugende, radioaktive Abfälle untersucht. Dies stützt sich auf die Toleranz gegenüber Wärme und den Ausschluss von Wasser. Zusätzlich ist Salz unter Druck fließfähig und kann so entstandene Hohlräume auffüllen. Der Schacht Konrad ist ein stillgelegtes Eisenerzbergwerk, dass sich durch starke Trockenheit auszeichnet. Die Abfälle sollen in das Bergwerk eingebracht und dann mit Beton und entstandenem Abraum vergossen werden.

Insbesondere bei langlebigen und wärmeerzeugenden Abfällen ist das Abfallgebilde in Hinblick auf die ersten 1000 Jahre für die Endlagersicherheit ein wichtiger Parameter. Die Matrix, in der die Nuklide eingebettet sind, bildet die erste beziehungsweise letzte Barriere, um Ihre Freisetzung zu verhindern und somit einen sicheren Einschluss zu gewährleisten.

Zum einen besteht die Möglichkeit, die Nuklide mit einer möglichst chemisch und physikalisch stabilen Matrix einfach zu umschließen. Alternativ können Nuklide auch chemisch in die Struktur der Matrix, eventuell ins Kristallgitter, eingebaut werden, so dass eine neue Verbindung entsteht.

Abhängig von der Beschaffenheit des Endlagers ist das Eindringen von Wasser, bei angenommener Unversehrtheit des Abfallgebildes, die größte Gefahr für den Austrag von Radionukliden aus dem Endlager. Jede Abfallform sollte demnach über eine hohe Auslaugresistenz und Hydrolysestabilität verfügen. In Bezug auf die Endlagereignung der Abfallformen ist dauerhafte Immobilisierung und somit effektiv die Auslaugresistenz über die Zeit der wichtigste anzustrebende Parameter [7, 9, 22].

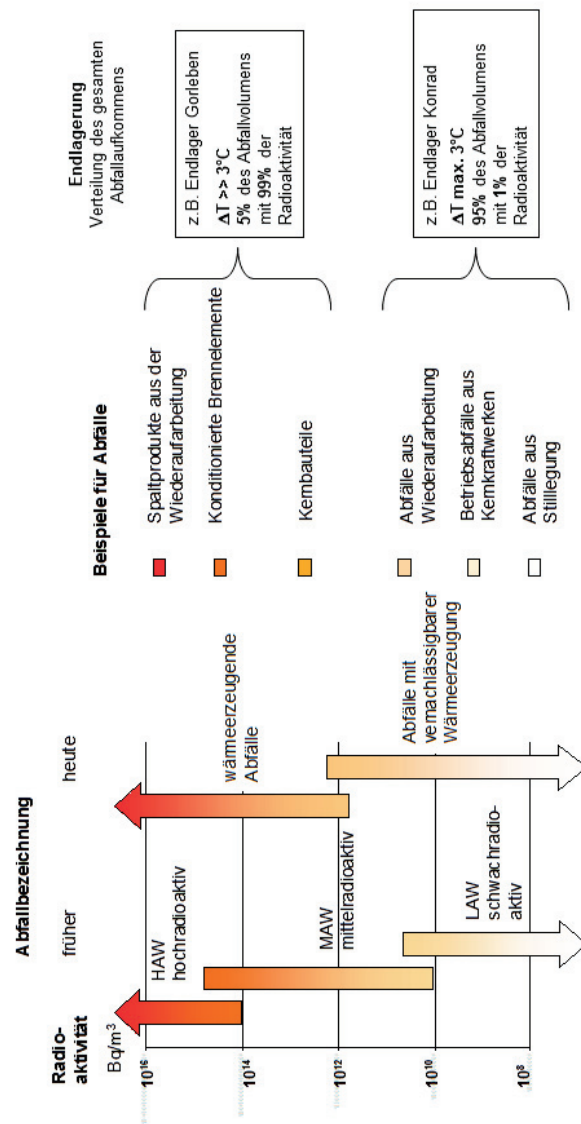


Abbildung 2.4: Klassifizierung von radioaktiven Abfällen nach ihrer Aktivität (vgl. [22])

#### 2.1.3.6 Verglasung von radioaktiven Abfällen

Das Grundprinzip bei der Verglasung von hochradioaktivem flüssigem Abfallkonzentrat (HAWC) besteht im gemeinsamen Aufschmelzen und Vermischen von radioaktivem Abfall und Glasfritte. Die Schmelze wird dann in ein zur Endlagerung geeignetes Abfallbehältnis überführt und abgekühlt [1].

Dieses Verfahren wurde auch in Deutschland zur Konditionierung von Abfällen der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) eingesetzt. Das Fließschema dieser Anlage ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

In wässriger Form vorliegendes PUREX-Raffinat wird über Dosiereinrichtungen in einen Schmelzofen eingefüllt. In diesem wird zugegebenes Glaspulver mit den Abfällen vermischt und in eine zylinderförmige Glaskokille (150 L Gebinde 1,34m x 0,43m) abgefüllt. Der Abgasstrom des Schmelzofens wird nass und trocken gereinigt, wobei der anfallende Flüssigabfall nach Aufkonzentrierung und Rückführung ebenfalls verglast wird. Die Kokillen werden nach dem Abkühlen äußerlich dekontaminiert, geprüft und zwischengelagert.

Kommerzielle Anlagen nach ähnlichen Prinzipien sind beispielsweise in Großbritannien und Frankreich in Betrieb. Die Verglasungskonzepte unterscheiden sich hauptsächlich in der Zugabeform des Abfalls (flüssig oder kalziniert), der Bauart (metallisch oder keramisch) und Beheizung (konventionell, induktiv oder Widerstandsheizung) des Ofens. Charakteristisch für diese Verfahren ist die gleichzeitige Verglasung aller in der Abfallösung enthaltenen Spezies. Durch die Amorphizität von Glas ist es möglich eine Vielzahl von Elementen mit unterschiedlichen Ionengrößen und Oxidationsstufen einzuschließen. Hierbei werden die Abfallnuklide nicht in ein kristallines Gitter eingebaut, sondern von  $\text{SiO}_2$ -Tetraedern unregelmäßig umschlossen.

Die Zusammensetzung des Glases hat einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität des finalen Abfallgebindes. Borosilikatglas hat sich durch hohe chemische und Wärmebeständigkeit, einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten, handhabbares Schmelzverhalten und gute Homogenität der Abfälle als bester Kompromiss für die Verglasung etabliert. Es können auf diese Weise bis 30 Gewichtsprozent Abfall in der Glasphase eingeschlossen werden. Die derzeitige garantierte Sicherheitsmarke liegt bei weniger als 20 % Spaltproduktanteil [24, 25].

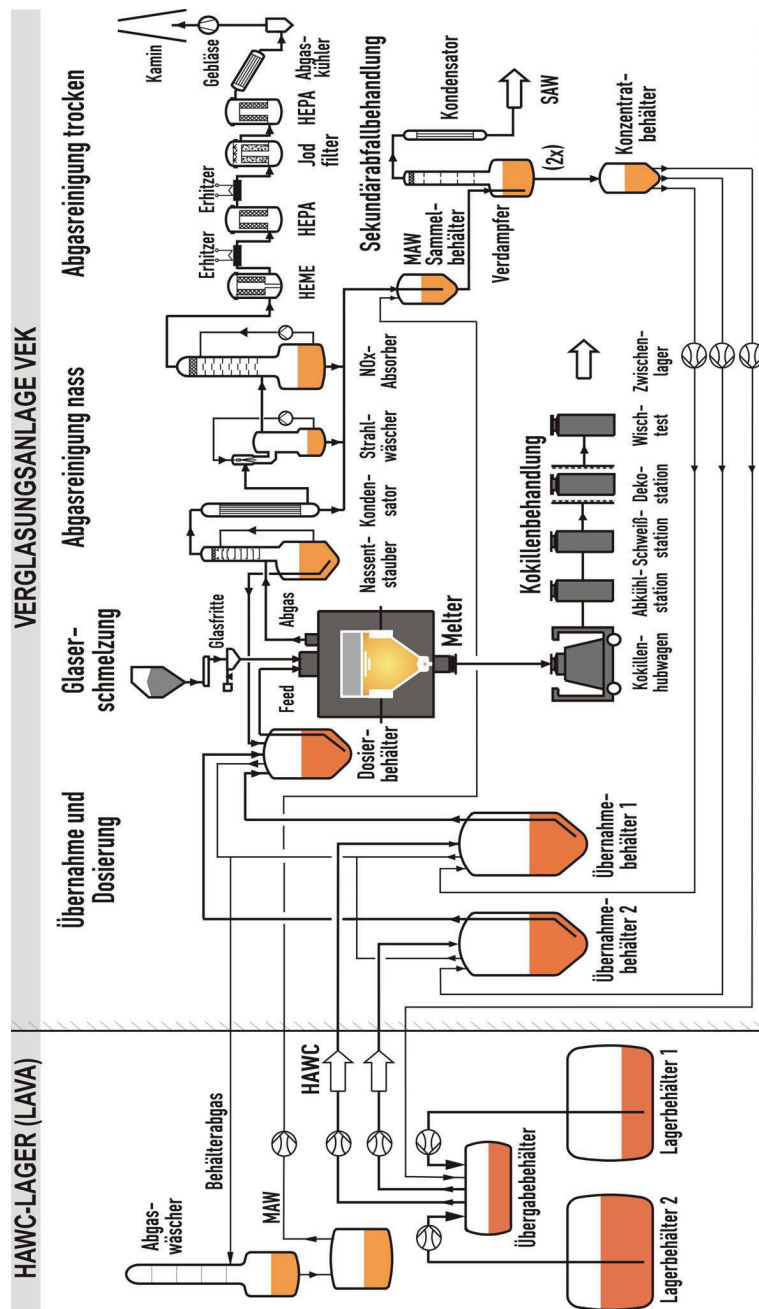


Abbildung 2.5: Fließschema der Verglasungsanlage Karlsruhe (VEK) [23].



### 2.1.3.7 Keramische Matrices für die Endlagerung

Keramische Materialien, in denen die Radionuklide in die Matrix eingeschlossen oder in das Kristallgitter eingebaut werden, bieten eine Alternative zur Verglasung. Diese Art der Immobilisierung ist aktueller Gegenstand der Forschung aber es existieren zur Zeit keine kommerziellen Anlagen.

Da sich jedes Element durch seine spezifischen chemischen Eigenschaften auszeichnet, kann nicht jedes Nuklid in jede Wirtsphase eingebaut werden. Somit ist bei einphasigen Wirtsphasen eine anspruchsvollere Vorbehandlung der Abfälle durch Abtrennung der einzelnen Elemente oder Elementgruppen notwendig.

In einigen natürlich vorkommenden Mineralen sind Actinoiden eingebaut. In Anlehnung an diese, wurden sogenannte „künstliche Steine“ (SYNROC) entwickelt. Diese Titanatkeramik besteht üblicherweise aus einer Mischung von  $\text{BaAl}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$  (Hollandit),  $\text{CaTiO}_3$  (Perowskit),  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  (Zirkonolit) und  $\text{TiO}_2$  (Rutil). Durch die verschiedenen kristallinen Phasen kann eine Vielzahl von Elementen in den Kristallgittern gelöst werden. In SYNROC können bis zu 20 Gewichtsprozent Abfallnuklide eingebaut werden. Titanatkeramiken können auch als einphasige Systeme zur Immobilisierung von bestimmten Radionukliden, wie Plutonium als Ersatz für Zirkonium beim Zirkonolit, verwendet werden [26].

Phosphatkeramiken stellen eine weitere Möglichkeit zur Immobilisierung von Radionukliden dar. Ebenfalls in Anlehnung an natürlich vorkommende Minerale wurden und werden Monazite als Matrix für Thorium-, Uran- und Plutoniumeinbau untersucht. In der Natur zeigen Monazite hervorragende Langzeitstabilitäten. Zusätzlich ist das Kristallgitter bei Einwirkung durch radioaktiven Zerfall durch eine niedrige Rekristallisationstemperatur selbstheilend. Die typischen Löslichkeiten für Radionuklide liegen für ein einphasiges System bei bis zu 20 Massenprozent [27, 28].

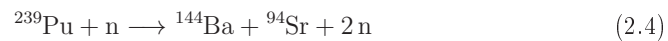
Weiterhin werden Keramiken mit Pyrochlor- oder Perowskitstruktur bezüglich ihrer Eignung als Endlagermatrix untersucht. Ebenso sind Glaskeramiken und zementbasierte Immobilisierungsmatrices Gegenstand der Forschung. Dies geschieht bis heute jedoch in geringem Umfang. Bei Glaskeramiken stellt das Hauptproblem die anspruchsvolle thermische Behandlung zur kontrollierten Kristallisation dar, bei Zement führt der hohe Wassergehalt zu unerwünschten Radio- und Hydrolysereaktionen, die die Gebindeintegrität schwächen [24, 27, 29, 30].

### 2.1.4 Induzierte Kernreaktionen

Neben spontanen, mononuklearen Zerfallsreaktionen von Kernen, können durch Teilchenbeschuss auch binukleare Kernreaktionen stattfinden. Als Projektile kommen häufig Neutronen, Protonen und  $\alpha$ -Teilchen zum Einsatz. Hierdurch können Atomkerne in andere Isotope oder Elemente umgewandelt werden. In Gleichung 2.3 ist die Herstellung von  $^{17}\text{O}$  aus  $^{14}\text{N}$  dargestellt.



Insbesondere neutroneninduzierte Kernreaktionen haben über die Forschung hinaus ihre großtechnische Anwendung gefunden. In Kernreaktoren wird über diese Art der Kernspaltungsreaktionen die Kernenergie nutzbar gemacht. In Gleichung 2.4 ist eine Spaltungsmöglichkeit des  $^{239}\text{Pu}$  dargestellt.



Die bei Kernspaltungsreaktionen freiwerdende Energie liegt typischerweise im Bereich von 210 MeV. Durch diese Reaktion werden mehr Neutronen freigesetzt als verbraucht wurden. Daher können durch die freigewordenen Neutronen weitere Kernreaktionen induziert werden, dass heißt es entstehen Kettenreaktionen. [8, 9].

#### 2.1.4.1 Transmutation

Unter Transmutation wird die Umwandlung von Atomkernen verstanden. Speziell in der Kerntechnik wird dieser Begriff für die neutroneninduzierte Umwandlung von höheren, langlebigen Actinoiden in kurzlebige oder stabile Elemente verwendet. Dies wird im Kontext der Verringerung des radioaktiven Abfallvolumens aber auch der effizienteren Nutzung von Kernbrennstoff untersucht.

Die zur Transmutation benötigten schnellen Neutronen können über ein „Accelerator Driven System“ (ADS) erzeugt werden, bei dem durch Beschuss eines Schwermetall-targets mit geladenen Teilchen aus einem Teilchenbeschleuniger in einer Sekundärreaktion Neutronen entstehen. Das zu bestrahlende Material ist in einer unterkritischen Konfiguration angeordnet.

Um Transmutation in einem ADS durchzuführen, müssen die zu transmutierenden Nuklide in eine stabile, bezüglich Kernreaktionen inerte Matrix eingebettet werden.

Eine Keramik auf Basis von yttriumstabilisiertem Zirkoniumoxid eignet sich für dieses Konzept der sogenannten „Heterogenen Rezyklierung“ [31], da der Neutroneneinfangquerschnitt der natürlichen Zirkoniumisotope sehr gering ist. Ebenfalls ist eine Transmutation mit solch einer neutroneninerten Matrix im Randbereich eines Reaktorkerns durch Nutzung der überschüssigen Neutronen möglich [21].

Alternativ kann auch direkt in einem Kernreaktor mit schnellem Neutronenspektrum ein Target bestrahlt werden. Reaktorkonzepte der Generation IV (vgl. Abschnitt 2.1.1) können diese Bedingungen zum Teil erfüllen, so dass auf separate ADS Systeme verzichtet werden könnte [32]. Beim Konzept der „Homogenen Rezyklierung“ bilden Brennstoff und zu transmutierende Nuklide eine Einheit. Die Transmutation der minoren Actinoiden erfolgt hierbei direkt im Reaktorkern. Mit dieser Technik kann ein Reaktor durchgängig mit einem Anteil von minoren Actinoiden im Brennstoff bestückt werden. Der Anteil der minoren Actinoiden am Brennstoff sollte jedoch 3 % nicht überschreiten, da ansonsten die Erzeugungsrate von prompten Neutronen zu hoch wäre. Hierdurch würde die Kritikalitätskontrolle des Reaktorkerns deutlich anspruchsvoller, da das Fenster zwischen einer verzögerten und prompten Kritikalität verkleinert wird. Voraussetzung sind ebenfalls schnelle Neutronenspektren im Reaktor, da auf Grund der schlechten thermischen Neutroneneinfangquerschnitte eine Transmutation nicht in vernünftigen Zeiträumen möglich wäre [33].

## 2.2 Chemische Grundlagen

### 2.2.1 Chemie ausgewählter f-Elemente

Die Übergangsmetalle ab der 6. Periode des Periodensystems der Elemente zeichnen sich durch ihre f-Orbitale aus. Diese werden vor den entsprechenden energetisch ungünstigeren d-Orbitalen mit Elektronen besetzt und haben somit einen deutlichen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der Elemente, die in der 6. Periode als Lanthanoiden und in der 7. Periode als Actinoiden bezeichnet werden [34].

Tabelle 2.3 zeigt die f-Elemente als Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente (PSE) mit ihrer Elektronenkonfiguration.

Tabelle 2.3: Ausschnitt des PSE - f-Elemente mit Elektronenkonfiguration.

<b>Ln</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
[Xe]	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>An</b>	<b>Ac</b>	<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lr</b>
[Rn]	6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>5</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>

Die Lanthanoiden sind Metalle und treten hauptsächlich in der Oxidationsstufe +III auf. In elementarer Form sind sie reaktionsfreudig. Mit steigender Ordnungszahl nehmen die Ionenradien auf Grund der steigenden Kernladung kontinuierlich ab. Diese Eigenschaft, als Lanthanoidenkontraktion bekannt, sorgt für eine hohe Ähnlichkeit der Ionenradien bei Elementhomologen, zwischen denen die Lanthanoide stehen (z.B. Zr und Hf). Sowohl mit ein- und mehrzähligen Liganden gehen Lanthanoiden Komplexbildungen ein. Mit Anionen wie Nitrat, Sulfat und Carbonat werden bevorzugt Chelatkomplexe gebildet.

Alle Elementisotope, die zur Gruppe der Actinoiden gehören sind radioaktiv. Die Anzahl der stabilen Oxidationsstufen pro Element ist wesentlich größer als bei den Lanthanoiden, Tabelle 2.4 vermittelt einen Überblick.

Analog zu der Lanthanoidenkontraktion existiert die Actinoidenkontraktion, mit der die regelmäßige Abnahme der Ionenradien der Actinoiden gemeint ist. Aufgrund der geringen Unterschiede in den Energieniveaus der Valenzelektronen der Actinoiden können diese leichter hybridisieren und so treten viele Oxidationsstufen bis zum Americium auf. Dies ist bei den Lanthanoiden nicht der Fall und schränkt daher die stabilen Oxidationsstufen stark ein. Für die Actinoiden existieren somit im Gegensatz zu den Lanthanoiden Komplexbildungen der Typen sf (linear), sf3 (tetraedrisch) und d2sf3

Tabelle 2.4: Oxidationsstufen der Actinoide bis Curium (Seltene Oxidationsstufen in Klammern) [8].

	Oxidationszahl					
	II	III	IV	V	VI	VII
Actinium		x				
Thorium		(x)	x			
Protactinium		(x)	x	x		
Uran	(x)	x	x	x	x	
Neptunium		x	x	x	x	(x)
Plutonium		x	x	x	x	(x)
Americium		x	x	x	x	
Curium		x	(x)			

(oktaedrisch) [7, 34].

Während U(III) in wässriger Lösung unter Wasserstoffentwicklung zu U(IV) übergeht, lässt sich Am(III) nur noch schwer oxidieren. Die Komplexchemie der trivalenten Lanthanoiden und Actinoiden ist sehr ähnlich, allerdings wirken An(III) geringfügig stärker komplexierend als die Ln(III). Besonders stabil sind die Chelatkomplexe wie z.B.  $[\text{An}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  [7, 34, 35].

In dieser Arbeit wurden die f-Elemente Neodym, Uran, Plutonium und Americium verwendet. Im Folgenden wird kurz auf die im Bezug zur Arbeit wichtigen Elementeneigenschaften eingegangen.

Neodym ist ein Lanthanoid mit der Ordnungszahl 60. Es kommt in natürlichen Mineralen wie Monazit ((Ce, La, Th, Nd, Y)PO<sub>4</sub>) in der Oxidationsstufe +III vor. Weitere Oxidationsstufen unter besonderen Bedingungen sind +II und +IV. Nd(III) zeigt in wässriger Lösung eine Violettfärbung. Das zugehörige, absorptionsbandenreiche UV-Vis Absorptionsspektrum in Wasser wie auch in Methanol ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Elementares Neodym verbrennt bei hohen Temperaturen an Luft zu Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und bildet bei Kontakt mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung Nd(OH)<sub>3</sub>. Das Nitratsalz des Neodyms (Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ist sehr gut in Wasser löslich. Ab einem pH-Wert von 6,8 beginnt aus einer Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-haltigen, wässrigen Lösung Nd(OH)<sub>3</sub> auszufallen [34–36].

Uran ist ein Actinoid mit der Ordnungszahl 92. Alle Isotope des Urans sind instabil und zerfallen mit Halbwertszeiten von Nanosekunden (<sup>236m</sup>U) bis mehreren Milliarden Jahren (<sup>238</sup>U). Pechblende (UO<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) ist das häufigste, natürlich vorkommende, uranhaltige Mineral. Die häufigsten Oxidationsstufen sind +IV in Feststoffen und +VI in wässriger Lösung. Uran(VI) kommt in Lösung ausschließlich als Uranyl-Ion (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)

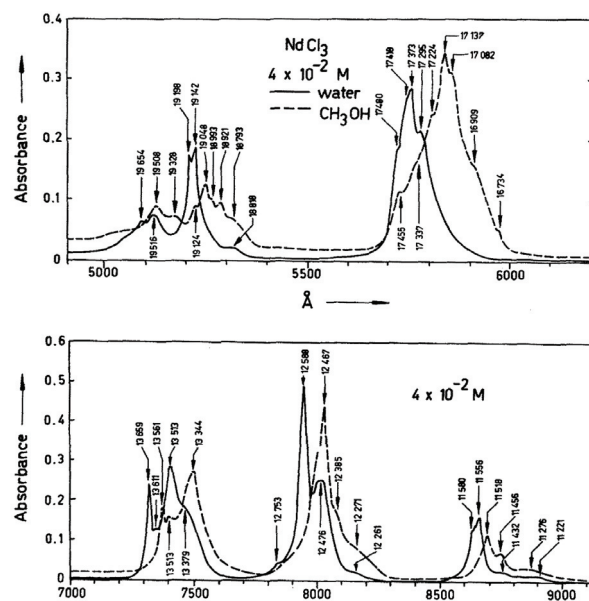


Abbildung 2.6: UV-Vis Absorptionsspektrum von Nd(III) in Wasser (durchgezogene Linie) und Methanol (unterbrochene Linie) [37].

vor und zeigt eine charakteristische Gelbfärbung. In Abbildung 2.7 ist das UV-Vis Absorptionsspektrum des Uranylions mit den charakteristischen drei Absorptionsmaxima um 413,8 nm Wellenlänge dargestellt. Das Nitratsalz des Uran(VI) ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ) ist sehr gut in Wasser bis zu einer Konzentration von 2,1 mol/L löslich. Ab einem pH-Wert von 3,5 fällt aus einer wässrigen Uran(VI) Lösung  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  aus, in Gegenwart von Ammoniak als Ammoniumdiuranat ( $\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ ) [7, 34, 36].

Plutonium ist ein Actinoid mit der Ordnungszahl 94. Es kommt in der Natur auf Grund seines radioaktiven Zerfalls nur noch in Spuren und ausschließlich als  $^{244}\text{Pu}$  vor, da alle anderen Isotope bereits mit Halbwertszeiten von Stunden, Tagen und Jahren zerfallen sind. Plutonium wird heutzutage durch Brutreaktionen in Kernreaktoren erzeugt. Als Oxid ( $\text{PuO}_2$ ) sowie in salpetersaurer Lösung liegt es als Pu(IV) vor, kann aber in geeigneter Umgebung in den Oxidationsstufen +III bis +VII vorkommen und zeigt damit eine komplexe Redoxchemie. In Gegenwart von Hydrazin ist auch Pu(III) in salpetersaurer Lösung für eine Zeit stabil und zeigt eine charakteristische Blaufärbung. In dreiwertiger Form verhält es sich in Lösung ähnlich dem Neodym(III) und bildet ab einem pH von 5,2 in wässriger Lösung festes  $\text{Pu}(\text{OH})_3$  [7, 9, 36, 39]. In Abbildung 2.8 sind die UV-Vis Absorptionsspektren des Plutoniums in verschiedenen

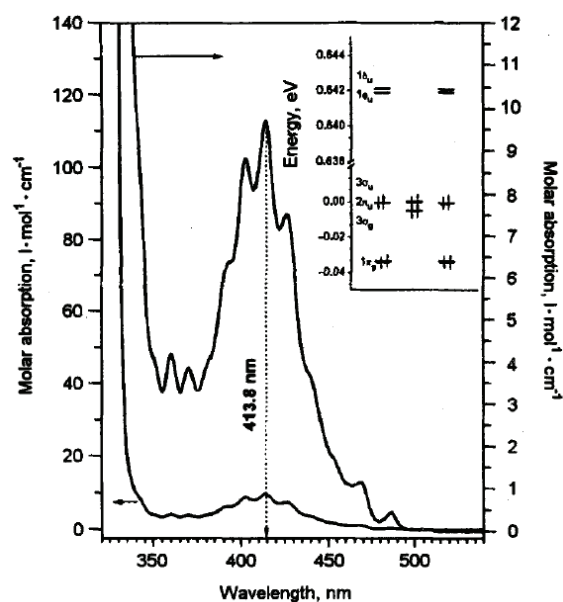


Abbildung 2.7: UV-Vis Absorptionsspektrum von  $\text{UO}_2^{2+}$  in wässriger Lösung [38].

Oxidationsstufen in wässriger Lösung dargestellt. Durch diese Art der Spektroskopie kann gut zwischen den verschiedenen Plutoniumspezies in Lösung unterschieden werden.

Americium ist ein Actinoid mit der Ordnungszahl 95. Es kommt nicht natürlich vor, sondern wird ausschließlich in Kernreaktoren erbrütet. Es existieren keine stabilen Isotope. Die Halbwertszeiten reichen von Millisekunden ( $^{242\text{m}}\text{Am}$ ) bis zu mehreren tausend Jahren ( $^{243}\text{Am}$ ). In fester Form liegt es fast immer in Oxidationsstufe +IV als  $\text{AmO}_2$  vor, in salpetersaurer Lösung ausschließlich als Am(III) und zeigt somit wie Neodym ein simpleres Redox-Verhalten als Plutonium. Ein UV-Vis Absorptionsspektrum des Am(III) in wässriger Lösung ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Generell ist das chemische Verhalten von Am(III) in Lösung ähnlich dem von Nd(III) und Pu(III). Ab einem pH Wert von 6 fällt es aus wässriger Lösung als  $\text{Am}(\text{OH})_3$  aus [8, 9, 36].

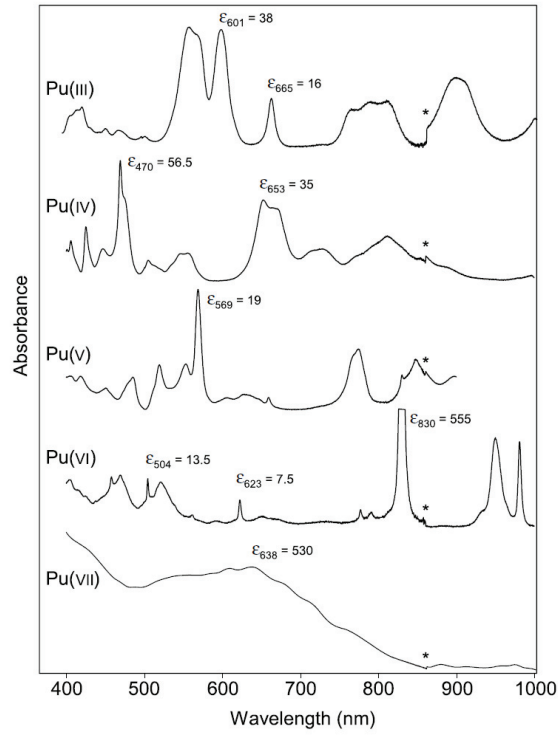


Abbildung 2.8: UV-Vis Absorptionsspektren von Plutonium in verschiedenen Oxidationsstufen in wässriger Lösung [40].

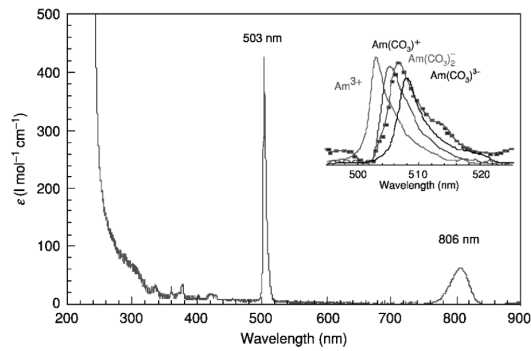
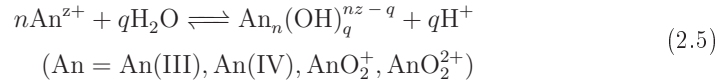


Abbildung 2.9: UV-Vis Absorptionsspektrum von Am(III) in wässriger Lösung [40].



### 2.2.2 Hydrolysechemie der Actinoiden

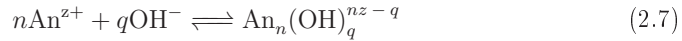
In Abhängigkeit des pH-Wertes bilden sich für die Actinoiden (An) in saurer und alkalischer Lösung Hydroxidspezies nach der allgemeinen Gleichung 2.5 [40].



Das Gleichgewicht zwischen den Spezies wird durch die Konstante  $^*\beta_{nq}$  beschrieben. Dies ist in Gleichung 2.6 definiert.

$$^*\beta_{nq} = \frac{[\text{An}_n(\text{OH})_q^{nz-q}][\text{H}^+]^q}{[n\text{An}^{z+}]} \quad (2.6)$$

Die Hydrolysereaktion kann auch als Komplexierungsreaktion vom metallischen Kation durch Hydroxid-Ionen (vgl. Gleichung 2.7) betrachtet werden.



Die zugehörige Gleichgewichtskonstante,  $\beta_{nq}$ , ist in Gleichung 2.8 definiert.

$$\beta_{nq} = \frac{[\text{An}_n(\text{OH})_q^{nz-q}]}{[n\text{An}^{z+}][\text{OH}^-]^q} \quad (2.8)$$

Der Zusammenhang zwischen  $\beta_{nq}$  und  $^*\beta_{nq}$  ergibt sich mit dem Ionenprodukt des Wassers  $K_W$  aus den Gleichungen 2.9 und 2.10.

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (2.9)$$

$$\beta_{nq} = \frac{^*\beta_{nq}}{K_W} \quad (2.10)$$

Durch Kenntnis der Bildungskonstante  $\beta_{nq}$ , beziehungsweise der Hydrolysekonstante  $^*\beta_{nq}$  in Verbindung mit  $K_W$  ist es möglich, die Konzentration der entsprechenden Actinoiden-Hydroxidspezies in Lösung zu berechnen.

### 2.2.3 Speziation in Uran, Neodym, Plutonium und Americium Lösungen

In wässriger Lösung liegt nach Auflösung von Uranylнитrat das Uran in hexavalenter Form als  $(\text{UO}_2)_n(\text{OH})_q$  vor. In Abhängigkeit des pH-Wertes bilden sich verschiedene, zum Teil polymere Uran-Hydroxide. Nach Untersuchungen von Palmer et al. [41] ergeben sich für Uran Hydrolysekonstanten nach Tabelle 2.5.

Tabelle 2.5: Hydrolysekonstanten für  $(\text{UO}_2)_n(\text{OH})_q$  bei 25 °C und I = 0 [41].

$n, q$	$\log^* \beta_{nq}^o$
1, 1	$-5,42 \pm 0,04$
2, 2	$-5,51 \pm 0,04$
3, 5	$-15,33 \pm 0,12$
3, 7	$-27,77 \pm 0,09$
3, 8	$-37,65 \pm 0,14$
3, 10	$-62,4 \pm 0,3$

Basierend auf diesen Hydrolysekonstanten kann die Speziation von Uran(VI) in einer idealen Lösung berechnet werden. Soll sich der Realität stärker angenähert werden, so muss die Ionenstärke der Lösung berücksichtigt werden, da sich hierdurch die Aktivitätskoeffizienten aller beteiligten Spezies verändern. Für eine Ionenstärke von 0,1 mol/kg ergibt sich nach Palmer et al. eine pH-Wert abhängige Speziation des Uranyliions nach Abbildung 2.10 [41].

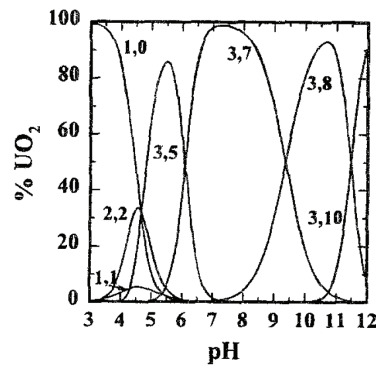
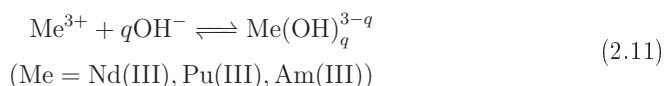


Abbildung 2.10: Speziationsdiagramm für  $(\text{UO}_2)_n(\text{OH})_q$  bei 25 °C und I = 0,1 mol/kg,  $[\text{UO}_2^{2+}] = 0,475$  mmol/kg [41].

Die Hydrolysechemie von Neodym(III) verhält sich sehr ähnlich zu der des Plutonium(III) und des Americium(III). Die wässrige Chemie dieser Elemente im dreiwertigen Zustand ist im Vergleich zum sechswertigen Uran weniger komplex. Es bilden sich mit steigendem pH-Wert Hydroxo Komplexe nach Gleichung 2.11, bevor festes  $\text{Me}(\text{OH})_3$  ausfällt.



Eine Betrachtung der Hydrolysekonstanten für diese Reaktion zeigt die chemische Ähnlichkeit der Elemente in Bezug auf deren Hydrolyse. Die Konstanten sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

Tabelle 2.6: Hydrolysekonstanten für  $(\text{Me})(\text{OH})_q^{3-q}$  bei 25 °C. Me = Nd<sup>3+</sup>, Pu<sup>3+</sup>, Am<sup>3+</sup> [40, 42].

Element	$q$	$\log^* \beta_{nq}^o$
Nd	1	$-7,4 \pm 0,4$
Pu	1	$-6,9 \pm 0,3$
Am	1	$-7,2 \pm 0,5$
Nd	2	$-15,7 \pm 0,7$
Pu	2	$-15,0$
Am	2	$-15,1 \pm 0,7$

Zu erkennen sind für gleichartige Spezies nur geringe Abweichungen der jeweiligen Hydrolysekonstanten. Hierdurch ist eine gute Vergleichbarkeit des chemischen Verhaltens der Elemente in wässriger Lösung gegeben. Somit kann Neodym(III) gut als nicht radioaktives Simulat für Plutonium(III) und Americium(III) eingesetzt werden.

## 2.2.4 Berechnung von Gleichgewichtszusammensetzungen in wässrigen Lösungen

Durch Kenntnis von Gleichgewichtskonstanten der beteiligten Spezies in einer Lösung kann deren Zusammensetzung für einen bestimmten pH Wert bestimmt werden. Verfahren werden kann nach der Methode der Minimierung der freien Energie. Hierbei wird angenommen, dass die freie Gesamtenergie eines Systems bei konstantem Druck und konstanter Temperatur im Gleichgewichtszustand am niedrigsten ist. Es muss

bekannt sein, welche Spezies zu erwarten sind, so dass zusammen mit den Gleichgewichtskonstanten und gegebenen Konzentrationen das System eindeutig definiert ist. Als Randbedingung muss definiert sein, dass die Konzentrationen der beteiligten Spezies nicht negativ werden dürfen sowie das Gesetz von der Erhaltung der Masse erfüllt wird [43].

Die freie Energie  $G$  eines Systems als Summe seiner Komponenten ergibt sich aus Gleichung 2.12.

$$G = RT \sum_{j=1}^{N_c} \pi_j b_j \quad (2.12)$$

Hierbei bezeichnet  $R$  die ideale Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Die Anzahl der beteiligten Spezies wird durch  $N_c$  ausgedrückt. Die Stoffmenge  $b$  einer jeweiligen Komponente  $j$  wird multipliziert mit dem Multiplikator  $\pi_j$ . Dieser steht in diesem Fall für den Energiebeitrag der einzelnen Komponente zum Gesamtsystem. Als Nebenbedingung und als Ausdruck für  $b_j$  gilt das Gesetz von der Erhaltung der Masse nach Gleichung 2.13.

$$b_j = \sum_{i=1}^{N_t} a_{ij} c_i \quad (2.13)$$

$N_t$  bezeichnet die angenommene Anzahl der gelösten ( $N_f$ ) und festen ( $N_s$ ) Spezies in der Gleichgewichtssituation. Durch  $a_{ij}$  wird die Menge der Komponente  $j$  in einem Mol der Spezies  $i$  ausgedrückt.  $c_i$  steht für die Konzentration der Spezies  $i$ . Eine Kombination der Gleichungen 2.12 und 2.13 ergibt Gleichung 2.14.

$$G = \sum_{i=1}^{N_t} \left( RT \sum_{j=1}^{N_c} \pi_j a_{ij} \right) c_i \quad (2.14)$$

Weiterhin gilt der thermodynamische Zusammenhang nach Gleichung 2.15.

$$G = \sum_{i=1}^{N_t} (\mu_i^o + RT \ln a_i) c_i \quad (2.15)$$

$\mu_i^o$  steht für das chemische Potenzial und  $a_i$  für die chemische Aktivität. Weiterhin gilt per definitionem  $a_i = f_i \cdot c_i$ , mit  $f_i$  als Aktivitätskoeffizienten und  $c_i$  als tatsächliche Konzentration. Ein Gleichsetzen der Ausdrücke 2.14 und 2.15 führt zu Gleichungen

2.16 und 2.17.

$$\sum_{j=1}^{N_c} \pi_j a_{ij} - (\mu^o/RT)_i - \ln f_i - \ln c_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N_f) \quad (2.16)$$

$$\sum_{j=1}^{N_c} \pi_j a_{ij} - (\mu^o/RT)_i = 0 \quad (i = N_f + 1, N_f + 2, \dots, N_t) \quad (2.17)$$

$(\mu^o/RT)$  muss als thermodynamische Eingangsgröße vorhanden sein. Die Aktivitätskoeffizienten müssen separat berechnet werden.

Die Gleichungen 2.13, 2.16 sowie 2.17 mit den Variablen  $\pi_j$  ( $j = 1, 2, \dots, N_c$ ) und  $c_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N_t$ ) bilden ein nicht lineares Gleichungssystem. Dies kann durch Linearisierung mit Hilfe von Taylorreihen und unter der Bedingung nicht-negativer Konzentrationen iterativ gelöst werden.

$(\mu^o/RT)$  muss nicht absolut bekannt sein, sondern lediglich  $\Delta(\mu^o/RT)$ . Da der Ausdruck  $\mu^o = G^o$  für reine Komponenten gilt, kann gezeigt werden, dass gilt:  $(\mu^o/RT) = -\ln\beta$ , wobei  $\ln\beta$  die jeweilige Gleichgewichtskonstante des Systems bezeichnet [43].

Die Speziationsrechnungen in dieser Arbeit wurden auf Basis der vorgenannten Gleichungen mit dem von Puigdomenech entwickelten Programm „Medusa“ und der zugehörigen thermodynamischen Datenbank „Hydra“ durchgeführt [36, 44, 45].

## 2.3 Herstellungsverfahren von Kernbrennstoffen

Zur Herstellung von oxidischen Uran- und Uran/Plutonium-Kernbrennstoffen haben sich großtechnisch pulvermetallurgische Verfahren etabliert. Hierbei liegen die Kernbrennstoffe zunächst als Pulver vor und werden dann zu Pellets verpresst und anschließend thermisch behandelt.

Während die konventionelle Pulvermetallurgie für uran- und plutoniumhaltige Brennstoffe gut geeignet und entwickelt ist, bereitet die Herstellung von neuartigen Brennstoffen zur Transmutation, die weitere Actinoiden wie Americium enthalten, mit dieser Methode Probleme. Aus Gründen des Strahlenschutzes muss eine derartige Brennstoffherstellung komplett fernbedient erfolgen. Dies ist mit dem konventionellen, pulvermetallurgischen Verfahren schwer umsetzbar.

Neuere, in der Entwicklung befindliche Methoden zur Herstellung von Brennstoffen bedienen sich chemischer Fällungsmethoden oder Sol-Gel Prozessen. Eine Übersicht

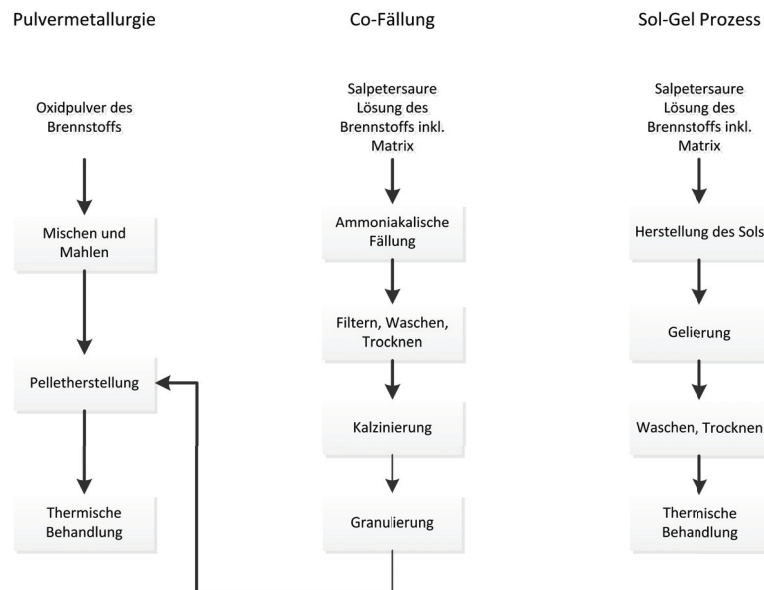


Abbildung 2.11: Übersicht verschiedener Verfahren zur Brennstoffherstellung [33].

ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Der Vorteil dieser Prozesse liegt in der Vermeidung einer Vermischung von trockenen radioaktiven Pulvern und der besseren Fernbedienbarkeit. Bei Co-Fällung wie auch Sol-Gel Prozessen werden die Brennstoffbestandteile bereits in der flüssigen Phase vermischt. Dies führt zu einer homogenen Verteilung der Nuklide im späteren Brennstoff [33, 46].

Zusätzlich kann bei Sol-Gel Prozessen auf die Herstellung von Pellets verzichtet werden. Es werden kleine kugelförmige Brennstoffpartikel erhalten, die im Rahmen des Sphere-Pac Konzeptes direkt in Brennstäbe verfüllt werden können [47]. Eine weitere Möglichkeit zur Brennstoffherstellung stellt die Methode der Infiltration dar. Hier wird der Brennstoff aus einer Lösung an einer porösen Trägerkeramik adsorbiert. Die Vorteile liegen wie beim Sol-Gel Prozess in der Option des Wegfalls einer Pelletherstellung, da auch hier direkt eine definierte Brennstoffform erhalten wird. Die Herstellung des Trägermaterials erfolgt unter inaktiven Bedingungen, was das Verfahren zusätzlich vereinfacht [21, 33, 48].

Sämtliche Kernbrennstoffherstellungsverfahren, außer der konventionellen Pulvermetallurgie, sind bis jetzt nur Versuchsweise und im Labor- oder Technikumsmaßstab angewendet worden. Die Notwendigkeit der Herstellung von neuen Kernbrennstoffen für Transmutationszwecke motiviert die nachfolgende Untersuchung der genannten

neuen Herstellungsverfahren.

## 2.4 Sol-Gel Prozesse im nuklearen Kontext

Der Begriff Sol-Gel Prozess wurde zuerst vom Oak Ridge National Laboratory (ORNL) und der niederländischen Keuring van Electrotechnische Materialen at Arnhem (KEMA) geprägt. Hier wurden die ersten Sol-Gel Prozesse zur Herstellung von keramischen Kernbrennstoffen entwickelt [49].

Im Allgemeinen sind diese Prozesse nasschemische Verfahren zur Herstellung von anorganischen, polykondensierten Feststoffen („Gelen“) aus mikrokolloidalen Lösungen („Solen“). Als Ausgangsstoffe werden oft Metallsalzlösungen, zum Beispiel Nitrate und Chloride verwendet. [50]

Zur Auslösung der Verfestigung (Gelierung) einer Lösung werden verschiedene Techniken angewandt, die sich größtenteils die Hydrolyseeigenschaften der Metallionen in Lösung zu Nutze machen. Gelierungsreaktionen können beispielweise induziert werden durch Wasserextraktion, schlagartige pH Wert Erhöhung oder den Zusatz von polymerbildenden Chemikalien [51].

Für die Herstellung von Brennstoffen für die Transmutation von höheren Actinoiden empfehlen sich Verfahren, die im Sinne der Sicherheit, Automatisierbarkeit und Abfallverminderung ausgerichtet sind. Hierzu zählen vor allem die Verfahren der externen und internen Gelierung [52, 53].

### 2.4.1 Externe Gelierung

Die Grundlage dieses Verfahrens ist das Einbringen eines Sols in ein nicht mischbares Medium, dass die Chemikalien zur Auslösung der Gelierung enthält. Hierfür kann eine Säule mit einem zweiphasigen System verwendet werden. Der Soltropfen fällt zunächst durch mit Ammoniak angereichertes Methylisobutylketon und wird dann in der zweiten Phase, einer konzentrierten Ammoniaklösung, aufgefangen. Zum Auslösen der Gelierung muss Ammoniak in den Soltropfen hineindiffundieren. Dieser Prozess schreitet vergleichsweise langsam fort und begrenzt daher in Bezug auf die Fallzeit des Tropfens seinen möglichen Durchmesser. Das Prinzip der externen Gelierung ist beispielhaft für Zirkonium in Abbildung 2.12 dargestellt [31, 49]. Zwischen 1970 und 1990 wurde die externe Gelierung, unter anderem im Forschungszentrum Jülich, zur Herstellung von experimentellen Thorium- und Uranoxid Kernbrennstoffen für Hochtemperaturreak-

toren eingesetzt [54]. Der Prozess ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

Hierbei können in einem kontinuierlichen Prozess Kerne hergestellt werden, wobei diese nach Eintropfen des Sols und Alterung in Ammoniaklösung direkt auf einen Bandtrockner weitertransportiert werden, um getrocknete Produkte zu erhalten. Zur Einstellung der Produktgröße wurde eine vibrierende Kanüle zum Eintropfen des Sols in die Gelierungssäule verwendet.

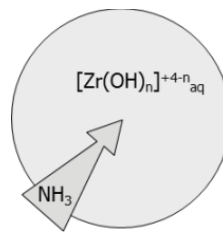


Abbildung 2.12: Externe Zirkoniumgelierung.

Durch dieses Verfahren konnten integrale Kerne von Durchmessern bis circa 0,1 mm hergestellt werden. Vorteilhaft ist, dass sich nach der Gelierung keine Chemikalienreste in den Kernen befinden. Hierdurch sind während der nachfolgenden thermischen Behandlung keine Zersetzungsreaktionen zu befürchten. Allerdings muss für eine externe Urangeierung das in Lösung normalerweise sechswertige Uran zunächst in seine vierwertige Form gebracht werden. Dies ist notwendig, da sonst kein geeignetes Sol zum Eintropfen in die Gelierungssäule hergestellt werden kann. Wird Ammoniak über einen Dispergator in eine Uran(VI)-Lösung geleitet so bildet sich immer ein Bodensatz aus Ammoniumdiuranat. Bei einer Uran(IV)-Lösung wird jedoch bei entsprechender Ammoniakdosierung eine mikrokolloidale Lösung, ein Sol, erhalten [55–57].



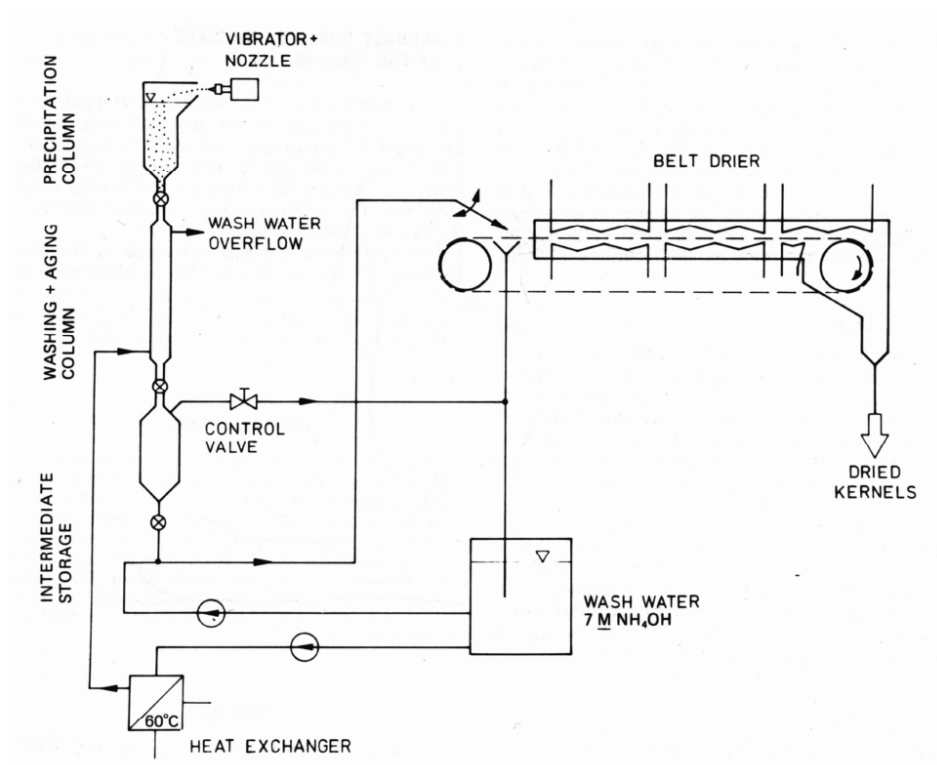


Abbildung 2.13: Schema des Jülicher Prozesses der externen Gelierung [58].

### 2.4.2 Interne Gelierung

Parallel zu den Untersuchungen zur externen Gelierung wurden im Forschungszentrum Jülich ab circa 1970 verstärkt Versuche zur internen Gelierung durchgeführt. Hier werden, anders als bei der externen Variante, die Gelierungsschemikalien mit der Stammlösung vor dem Eintropfen in eine Gelierungssäule vermischt. In der Säule selbst befindet sich ein heißes, mit Wasser nicht mischbares Medium, üblicherweise Paraffin- oder Silikonöl. Die aus einer Stammlösung und Harnstoff sowie Hexamethylentetramin (HMTA) (vgl. Abbildung 2.14) hergestellte Präkursorlösung verfestigt sich während des Fallens durch die Gelierungssäule durch die wärmeinduzierte Freisetzung von Ammoniak im Tropfen zu einem Gel. In Abbildung 2.15 ist dies für eine Präkursorlösung dargestellt, die sich aus einer Uranylнитrat-Stammlösung und den Gelierungsschemikalien Harnstoff und HMTA zusammensetzt [59].



Abbildung 2.14: Harnstoff (links) und HMTA (rechts).

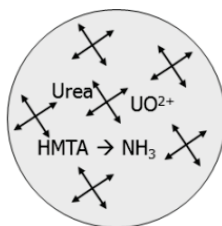


Abbildung 2.15: Interne Urangelierung.

Da keine Diffusion des Ammoniak während des Fallens durch die Gelierungssäule in die Tropfen notwendig ist, können mit der internen Gelierung große Gelkerne, mit mehr als 1,5 mm Durchmesser, hergestellt werden. Einschränkende Parameter sind die Fallzeit des Tropfens und die Temperatur des Öls in der Gelierungssäule. Dies ist durch den Einsatz von Ölen verschiedener Viskositäten beeinflussbar. Ein weiterer Vorteil liegt in der praktisch unbegrenzten Wiederverwendbarkeit des Wärmeträgeröls in der Säule, da es in keine chemische Reaktion eingebunden ist. Das Schema eines Aufbaus zur internen Gelierung nach Förthmann [60], ist in Abbildung 2.16 dargestellt.

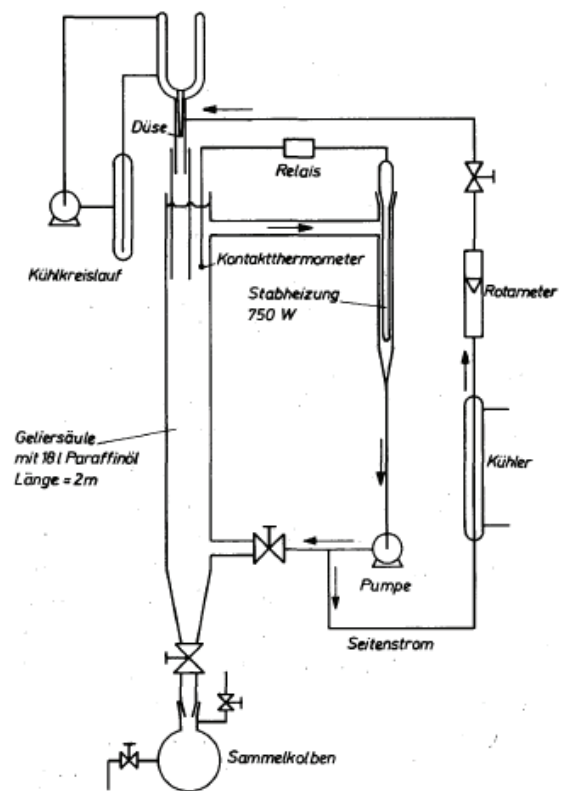


Abbildung 2.16: Schema eines Prozesses zur internen Gelierung [60].

Die Präkursorlösung wird bis zum Eintropfen in die mit heißem Öl gefüllte Gelierungssäule ständig gekühlt. Das Öl wird kontinuierlich umgepumpt und als Wärmeträger zur Einleitung der Gelierung verwendet. Die Kerne werden danach vor der weiteren Behandlung in einem Vorratsgefäß gesammelt [49, 61].

Im Forschungszentrum Jülich wurde die interne Urangelierung unter anderem durch Förthmann et al. in Form des so genannten „H-Prozesses“ untersucht. Wesentliches Merkmal im Vergleich zum ursprünglichen KEMA-Prozess ist das Hinzufügen der Gelierungskemikalien in fester und nicht in gelöster Form. Beide Prozesse im Vergleich sind als Ablaufschema in Abbildung 2.17 gezeigt [60].

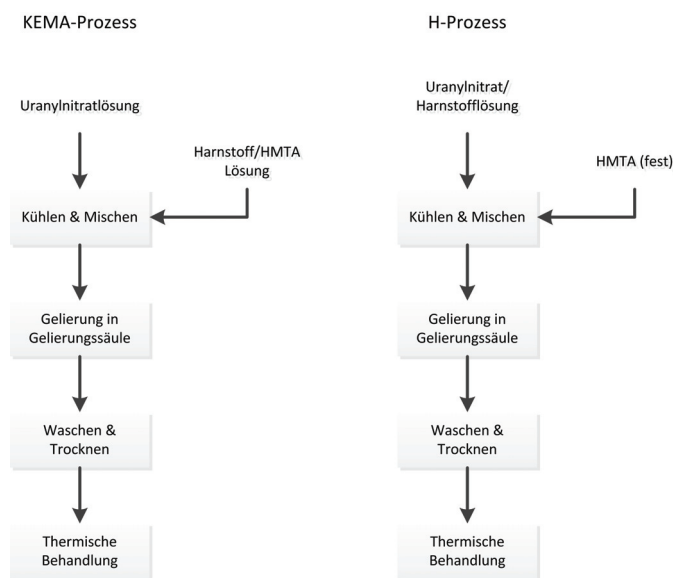


Abbildung 2.17: Fließbilder des KEMA und des H-Prozesses [51, 60].

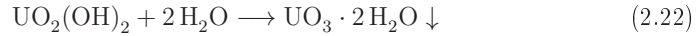
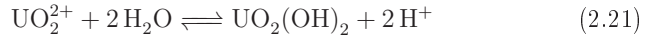
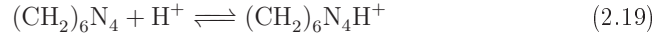
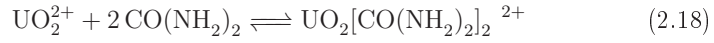
### 2.4.3 Chemie der internen Urangelierung

Zahlreiche Untersuchungen zur Chemie der internen Gelierung von Uran(VI) wurden bis heute durchgeführt. Wichtig ist es ein Verständnis für die stabilisierenden Effekte in einer Präkursorlösung zu entwickeln, sowie den Mechanismus zur wärmeinduzierten Auslösung der Gelierung durch HMTA zu klären.

Die Herstellung einer Präkursorlösung für die interne Gelierung beginnt mit dem Mischen der Metallsalzlösung mit Harnstoff und HMTA im Eisbad. In Arbeiten von

Collins et al. [62] und Vaidya et al. [50] wird die Stabilisierung des Uranylions gegen Hydrolyse als Grund für das Mischen in der Kälte angeführt. Es bildet sich ein Uranyl-Harnstoffkomplex der Art  $\text{UO}_2[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+}$ , dessen Gleichgewichtskonstante temperaturabhängig ist. Die Existenz von Uranyl-Harnstoff Komplexen unterschiedlicher Stöchiometrie wurde von Kobets et al. untersucht und nachgewiesen [63].

Beim Erwärmen findet dann die Auflösung des Uranyl-Harnstoff Komplexes und die Zersetzung des HMTA nach Protonierung statt. Der hierdurch steigende pH-Wert löst die Hydrolyse des Uranylions und somit die Gelierung aus. Diese Reaktionen sind in Gleichungen 2.18 bis 2.22 dargestellt [64].



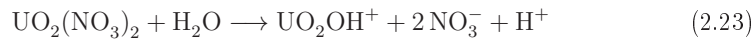
Während Collins und Vaidya von einer nur durch Zersetzung des HMTA eingeleiteten Gelierung ausgehen, legen Arbeiten von King et al. [65] einen komplexeren Mechanismus nahe.

Durch Nuclear magnetic resonance spectroscopy (dt.:Kernspinresonanzspektroskopie) (NMR) Untersuchungen wurde gezeigt, dass nur ein geringer Teil des HMTA selbst nach Protonierung unter Hitzeeinwirkung zerfällt. Zusätzlich scheint HMTA die Rolle eines Netzbildners bei der Gelierung zu übernehmen. Weiterhin sind in den Arbeiten von Kobets et al. [66] Uranyl-HMTA Komplexe in einer 1:1 (Gelbfärbung) und einer 1:2 (Rotfärbung) Stöchiometrie beschrieben. Der Nachweis der Existenz dieser Spezies stützt die These von King et al. Somit scheint HMTA durch den Zerfall nach seiner Protonierung den pH-Wert im Sol zu erhöhen, aber auch Brücken zwischen den Uranylionen zu bilden. Beide Effekte führen dann zur Bildung eines Gels.

Bis heute ist es noch nicht möglich einen vollständigen Mechanismus für die interne Gelierung einer Uranylnitratlösung zu formulieren. Daher ist auch die „ab initio“ Bestimmung von Parametern für die Gelierung noch nicht möglich. Es müssen iterative Versuchsreihen zur Parameterbestimmung und Optimierung durchgeführt werden.

#### 2.4.4 Acid-Deficient Uranyl-Nitrate

Das Ionenverhältnis von Uranylionen zu Nitrationen in einer Uranylnitratlösung beträgt im Normalfall 1:2. Bei der Auflösung von Uranylnitrat entstehen Protonen, die die Azidität der Lösung erhöhen. Ein Reaktionweg ist in Gleichung 2.23 dargestellt (vgl. auch Abschnitt 2.2.2) [7].



Eine niedrige Säurestärke in der Stammlösung ist für die interne Gelierung von Vorteil, da dann weniger Gelierungskemikalien zur Auslösung der Gelierung eingesetzt werden müssen (vgl. Abschnitt 2.4.3). Nach Reaktionsgleichung 2.23 entsteht bei der Auflösung von Uranylnitrat in Wasser formal Salpetersäure, die dissoziiert als Nitrationen und Protonen vorliegt. Kann das Verhältnis von Nitrationen und somit Salpetersäure zu Uranylionen verringert werden, so erhält man eine stärker vorhydrolysierte Stammlösung, die Nitrat und Uran nicht mehr im stöchiometrischen Verhältnis enthält. Diese Lösung wird Acid-Deficient Uranyl-Nitrate (ADUN) genannt. Bei einer Urankonzentration von 3 mol/L kann eine ADUN Lösung einen pH-Wert von circa 2 erreichen, ohne dass Feststoff ausfällt. Der pH-Wert einer 2,1 molaren, stöchiometrischen Uranylnitratlösung liegt bei 0,3.

Der einfachste Weg um eine ADUN Lösung zu erhalten, ist die Vorneutralisation einer Uranylnitratlösung durch Ammoniak, wie formal in Gleichung 2.24 dargestellt.



Hierdurch wird allerdings Ammoniumnitrat gebildet, das nach der Gelierung in den Gelen verbleiben und durch exotherme Reaktionen Probleme bei der thermischen Behandlung verursachen kann. Zusätzlich wird die Urankonzentration bei Zugabe von Ammoniak in Form von Ammoniaklösung durch die resultierende Volumenerhöhung verringert. Daher ist dieses Verfahren nur bedingt für die Herstellung von ADUN für die interne Gelierung geeignet.

Zur Herstellung von geeigneter ADUN Lösung kann entweder Nitrat in Form von Salpetersäure, beispielsweise durch Extraktion, entfernt werden oder eine nitratfreie Uranspezies in einer Uranylnitratlösung gelöst werden. Nach Arbeiten von Collins et al. [62, 67] und Haas et al. [68] sind Nitrat-Uran Verhältnisse von 1,5 günstig für die interne Urangelierung.

Durch die Verringerung des Nitratgehalts der Lösung erhöht sich die Löslichkeit von Uranylionen auf mehr als 3 mol/L. Auch dies ist vorteilhaft für eine interne Gelierung, da aus einer höheren Konzentration der Stammlösung eine höhere Beladung der Gele und ebenfalls ein geringerer Wassergehalt resultiert. Dies wirkt sich nicht nur auf die Gelsynthese sondern auch auf die nachfolgende Trocknung positiv aus, da die Größenänderung der Gele und somit die strukturelle Belastung geringer ist. Durch die von Beginn an geringere Säurestärke der Stammlösung muss weniger HMTA eingesetzt werden, was zusätzlich den Waschprozess der Gele verkürzt und vereinfacht.

## 2.4.5 Parameter der Solformulierung

Um die Darstellung der Parameter von Stamm- und Präkursorlösungen zu vereinheitlichen und zu vereinfachen, orientiert sich diese Arbeit an den in der Fachliteratur (vgl. Haas et al. [68] und Collins et al. [62]) verwendeten Kenngrößen.

Da sich durch die Zugabe von Lösungen oder Feststoffen während der Herstellung einer Präkursorlösung die Konzentrationen in dieser Lösung verändern, ist es sinnvoll zunächst Ausgangskonzentrationen und im weiteren Verlauf Stoffmengenverhältnisse anzugeben. Sind die Metallsalz- oder Metallionenkonzentrationen ( $[Me]$ ) und somit die Stoffmengen ( $n(Me)$ ) in den Stammlösungen bekannt, so wird die Menge an zugegebenen Gelierungskemikalien darauf bezogen. Es werden die Ausdrücke  $R(\text{Harnstoff})$  und  $R(\text{HMTA})$  verwendet. Diese sind in den Gleichungen 2.25 und 2.26 definiert. Da sich das Lösungsvolumen für alle beteiligten Chemikalien in gleichem Maße ändert, kann zu Ihrer Beschreibung entweder die Stoffmenge oder die Konzentration zum Betrachtungszeitpunkt, zusätzlich gekennzeichnet durch den Index „eff“ für eine fertige Präkursorlösung, eingesetzt werden.

$$R(\text{Harnstoff}) = \frac{n(\text{Harnstoff})}{n(Me)} = \frac{[\text{Harnstoff}]_{eff}}{[Me]_{eff}} \quad (2.25)$$

$$R(\text{HMTA}) = \frac{n(\text{HMTA})}{n(Me)} = \frac{[\text{HMTA}]_{eff}}{[Me]_{eff}} \quad (2.26)$$

Der Bezug der Menge der Gelierungskemikalien erfolgt immer auf die Gesamtmenge

der Metallionen. Daher erfolgt für entsprechende Stammlösungen eine Angabe der Gesamtmetallionenkonzentration und Nennung der jeweiligen Anteile der Metallsalze. Eine weitere, charakteristische Größe ist die Nitratmenge oder -konzentration bezogen auf die Metallionenkonzentration, da sie für uranyl-nitrathaltige Lösungen ebenfalls eine Aussage über den Grad der Denitrierung liefert (vgl. Abschnitt 2.4.4). Sie wird ausgedrückt durch  $R(\text{Nitrat})$ , nach der Definition in Gleichung 2.27.

$$R(\text{Nitrat}) = \frac{n(\text{Nitrat})}{n(\text{Me})} = \frac{[\text{Nitrat}]_{\text{eff}}}{[\text{Me}]_{\text{eff}}} \quad (2.27)$$

## 2.5 Thermische Behandlung von uranbasierten Gelen

Um aus Urangelen eine Keramik zu erhalten, sind mehrere thermische Behandlungsschritte notwendig. Sie werden unterteilt in Trocknung, Kalzinierung und Sinterung. Die Trocknung erfolgt bei bis zu 140 °C in Laborluft, um das nicht-chemisch gebundene Wasser zu entfernen. Im Anschluss müssen durch eine Kalzinierung mögliche organische Reste der Gelierungschemikalien sowie chemisch freies Wasser entfernt werden. Hierbei kann durch die Verwendung einer reduktiven Atmosphäre bereits eine Reduktion des Uran(VI) zum Uran(IV) erfolgen. Der Sinterschritt dient zur Verdichtung des Materials und kann alternativ zur Kalzinierung in reduktiver Atmosphäre zum Erhalt von Uran(IV) durchgeführt werden. Während der thermischen Behandlung verringern die Gele ihre Größe signifikant. Dies stellt für den Erhalt ihrer strukturellen Integrität höhere Ansprüche an die Durchführung [69, 70]. Zwei mögliche Routen der thermischen Behandlung sind in Abbildung 2.18 a) und b) dargestellt.



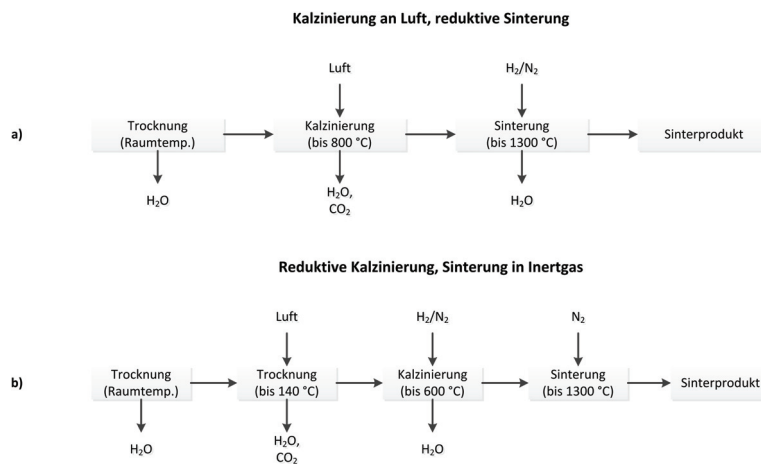


Abbildung 2.18: Flussdiagramme zur thermischen Behandlung von uranbasierten Gelen.

### 2.5.1 Thermisches Verhalten von Uranoxiden und Mischkristallbildung

Uranbasierte Gele durchlaufen während der thermischen Behandlung Phasenumwandlungen, damit am Ende eine Urandioxid ( $\text{UO}_2$ ) basierte Keramik mit Fluoritstruktur erhalten werden kann. Zu Beginn der Behandlung liegt Uran als Urantrioxid mit gebundenem Kristallwasser ( $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) vor. Die möglichen Verfahrensweisen zur Darstellung von Urandioxid ergeben sich aus dem Phasendiagramm in Abbildung 2.19.

Beim Erhitzen von  $\text{UO}_3$  in Luft geht dieses ab  $650\text{ °C}$  in Triuranooctoxid ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) unter der Abspaltung von Sauerstoff über. Diese Phase bleibt auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur stabil. Um  $\text{UO}_2$  zu erhalten, muss zusätzlich noch eine reduktive thermische Behandlung in beispielsweise 95 % Stickstoff / 5 % Wasserstoff (Formiergas) erfolgen, um das Uran vollständig in Oxidationsstufe +IV zu überführen. Hierbei bildet sich intermediär stöchiometrisches  $\text{U}_4\text{O}_9$  bevor  $\text{UO}_2$  entsteht.  $\text{UO}_2$  ist ebenfalls nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur stabil [72].

$\text{UO}_3$  liegt hexagonal vor, während  $\text{U}_3\text{O}_8$  eine orthorombische Struktur zeigt. Bei  $\text{U}_4\text{O}_9$  liegt bereits eine Fluoritstruktur vor. Somit sind im Rahmen der thermischen Behandlung zum Erreichen der Zielstruktur zwei Phasenumwandlungen nötig.

Um  $\text{UO}_2$  in niedrigkristalliner Form zu erhalten ist ebenfalls eine direkte reduktive thermische Behandlung möglich. Es erfolgt eine kontinuierliche Abgabe von Sauerstoff

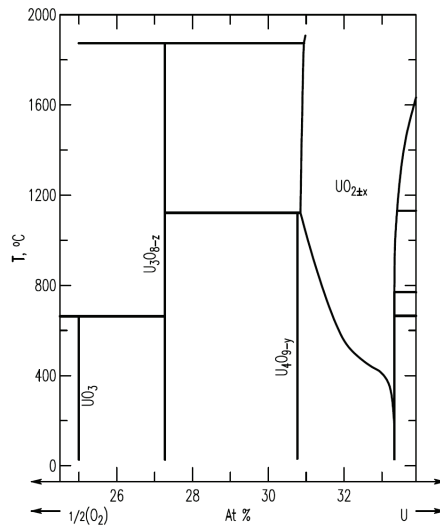


Abbildung 2.19: Phasendiagramm des Systems U-O für 24,5 - 35 At % U,  $p(O_2) = 10^5$  Pa [71].

im Rahmen der chemischen Reduktion bis zum Erhalt von  $UO_2$  [67, 73].

Die Elemente Plutonium und Americium bilden, wie auch das Uran, in ihrer vierwertigen oxidischen Form ein Gitter des Fluorittyps aus. Da die Ionenradien und die Chemie dieser Elemente dem Uran in dieser Oxidationsstufe sehr ähnlich sind (vgl. Abschnitt 2.2.1), können sich Mischkristalle der Form  $U_xPu_yO_{2\pm z}$  beziehungsweise  $U_xAm_yO_{2\pm z}$  ausbilden [74, 75]. Ebenfalls ist die Bildung von Mischkristallen zwischen Neodym und Uran in der Literatur bis zu einer nahezu äquimolaren Stöchiometrie beider Elemente in Form von  $Nd_{0.482}U_{0.518}O_{1.943}$  beschrieben [76, 77]. Die Synthese dieser Mischkristalle kann auch durch Vermischen der Oxidpulver und lange Sinterzeit (36 h) erfolgen. Die Anwendung einer Co-Fällung oder eines Sol-Gels Prozesses verkürzt durch bessere vorherige Homogenisierung die anschließende notwendige thermische Behandlung.

## 3 Materialien und Methoden

Alle Versuche und Charakterisierungen zur Uran- und Uran-Neodymgelierung im Rahmen dieser Arbeit wurden von Juli 2008 bis September 2011 in den Laboren des IEK-6, Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Von Januar 2011 bis April 2011 fanden zusätzlich Versuche zur Gelierung von Uran-Plutonium und Uran-Americium Systemen im Atalante Komplex der CEA, Marcoule, Frankreich statt.

### 3.1 Materialien

Die verwendeten Chemikalien sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen.

### 3.2 Charakterisierungsmethoden

#### 3.2.1 Charakterisierung von Lösungen

Der pH-Wert von wässrigen Lösungen wurde mit einem Metrohm pH-Messgerät „691 pH“ mit pH-Messelektrode und automatischer, temperaturabhängiger Messwertkorrektur bestimmt. Ebenfalls wurden zeitabhängige pH-Wert Messungen von thermostatisierten Lösungen durchgeführt. Für alle pH-Wert Messungen bei hoher Ionenstärke ( $c > 0,1 \text{ mol/L}$ ) ist zu berücksichtigen, dass die Messwerte nicht die Konzentration sondern die Aktivität der Protonen in Lösung wiedergeben [34, 78].

Wässrige und organische Lösungsaliquote wurden mit einem „Titrino MPT 860“ Titrationsautomaten von Metrohm auf Säurestärke geprüft. Der Vorlage von ungefähr 20 mL Wasser wurde eine je nach Erwartungswert angepasste Menge der zu analysierenden Lösung zugesetzt. Es wurde mit 0,1 bzw. 0,01 molarer Natriumhydroxid-Lösung titriert und der Äquivalenzpunkt über den Titrationsautomaten bestimmt.

Wässrige Lösungen wurden auf Konzentration der enthaltenen Spezies durch UV-Vis spektroskopische Messungen in einem „Lambda 19“ Gerät von Perkin Elmer untersucht. Für die Messung waren Verdünnungen der Lösungen im Bereich von 1:100 bis

Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien

Verwendung	Bezeichnung	Bemerkungen	Hersteller
Sol-Gel Prozess	Uranylнитrat	reinst	Merck
	Neodymnitrat	reinst	VWR
	Hexamethylentetramin	zur Analyse	Merck
	Harnstoff	zur Analyse	VWR
	Salpetersäure	reinst	Merck
	Ammoniaklösung (25 %)	zur Analyse	VWR
	Petroleumbenzin	zur Synthese	VWR
	Hydrazinlösung	vorneutralisiert	CEA
	Plutonium(IV)nitrat-Lösung	2,02 mol/L	CEA
	Americiumdioxid		CEA
ADUN Herstellung	Ameisensäure	zur Synthese	VWR
	Primene JM-T	-	Rohm & Haas
	Triuranoxdioxid	reinst	Merck
Thermische Behandlung	Stickstoff	99,9990 %	Praxair
	Formiergas (N <sub>2</sub> / 5% H <sub>2</sub> )	99,9990 %	Praxair
Titrationen	„Titrisol“ NaOH-Lösungen		Merck
	0,01 & 0,1 M		

1:1000 notwendig. 3 mL der finalen Verdünnung wurden in einer Quarzküvette durch einen Wellenlängen-Scan (180 - 1100 nm) gemessen.

Mittels eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) von Perkin Elmer / Sciex, Typ „Elan 6100DRC“ wurden Elementkonzentrationen von Uran und Neodym in wässrigen Lösungen bestimmt. Es erfolgten je nach Ausgangskonzentration der Lösungen Vorverdünnungen im Bereich von 1:10000 bis 1:10000000.

Die Konzentrationen uranhaltiger, wässriger Lösungen wurden mittels Aktivitätsbestimmung durch Liquid scintillation counting (dt.: Flüssigszintillationsmessung) (LSC) gemessen. Diese Messungen erfolgten mit einem „Quantulus“ von Perkin Elmer. Als Szintillationscocktail wurde „High Ionic Fluor“ von Perkin Elmer eingesetzt. Die zu einem 15 mL Cocktail gegebene Probenmenge betrug, je nach erwarteter Konzentration, zwischen 10  $\mu$ L und 50  $\mu$ L. Zur Kalibration wurden Uranylнитratlösungen

bekannter Konzentration verwendet. Die Konzentration der Kalibrationslösungen wurde zusätzlich mittels ICP-MS überprüft. Da die Konzentration sowie die chemische Matrix der Kalibrationslösungen mit denen der zu messenden Proben übereinstimmte, war keine zusätzliche Effizienzkalibrierung oder Quenchbetrachtung erforderlich. Diese Methode wurde für Lösungen in einem Konzentrationsbereich von 0,001 mol/L bis 3 mol/L bei einer Messzeit von 5 Minuten eingesetzt. Die resultierende Ungenauigkeit auf Grund von Zerfallsstatistik, Kalibration und Probenvorbereitung betrug für eine Probe die 3 mol/L Uran enthält 8,25 % mit einem 95 % Vertrauensniveau. Die Ungenauigkeit der eigentlichen LSC Messung geht hierbei mit 0,25 % ein.

### 3.2.2 Charakterisierung von Feststoffen

Gele, Grünkörper und Keramiken wurden durch optische Mikroskopie untersucht. Die X-Ray powder diffraction (dt.: Röntgenpulverdiffraktometrie) (XRD) Untersuchungen wurden mit einem Bruker D8 Advance Röntgenpulverdiffraktometer mit  $\text{CuK}\alpha$  Strahlung durchgeführt.

Die zu analysierenden Kerne wurden in einem Achatmörser unter Aceton zu Pulver zermahlen. Die entstandene Suspension wurde dann auf einen Probenträger mit Silizium-Einkristall aufgebracht. Nach Verdampfen des Acetons wurde der Deckel des Probenträgers vorsichtig, zur Minimierung von statischen Aufladungseffekten, aufgeschraubt und die Probe vermessen.

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) Quanta 200F von FEI wurde zur Analyse der Grünkörper und Keramiken verwendet. Die Proben wurden im Niedrigvakuum untersucht. Eine Beschichtung mit Gold oder Kohlenstoff war nicht erforderlich.

Die Thermogravimetric analysis & Differential scanning calorimetry (dt: Thermogravimetrie mit gleichzeitiger dynamischer Differenzkalorimetrie) (TG-DSC) mit Gelen und Grünkörpern wurde mit einem STA 449 C Gerät von Netzsch durchgeführt. Alternativ kam für die Thermogravimetric analysis & Differential thermal analysis (dt.: Thermogravimetrie mit gleichzeitiger Differenz-Thermoanalyse) (TG-DTA) auch ein STA 409 C/CD Gerät von Netzsch zum Einsatz.

### 3.3 Bestimmung des Gelierungspunktes

#### *Konduktometrisch*

Eine Uranyl- und Neodymnitrat enthaltende Lösung wurde mit den Feststoffen Harnstoff und HMTA unter Kühlen im Eisbad in einem 10 mL Reagenzglas vermischt. Die Lösung wurde dann mit Hilfe eines Ölbadetes mit einem Temperaturgradienten von circa 1 °C/min erhitzt. Die relative Leitfähigkeit und die Temperatur der Lösung wurden bis zur vollständigen Gelierung aufgezeichnet.

#### *Viskosimetrisch*

Eine Uranyl- und Neodymnitrat enthaltende Lösung wurde mit den Feststoffen Harnstoff und HMTA unter Kühlen im Eisbad in einem 50 mL Becherglas vermischt. Die Lösung wurde dann in der thermostatisierten Messgeometrie des Rotationsviskosimeters mit einem Temperaturgradienten von circa 1 °C/min erhitzt. Die relative Viskosität sowie die Temperatur der Lösung wurden bis zur vollständigen Gelierung aufgezeichnet.

### 3.4 Herstellung von Acid-Deficient Uranyl-Nitrate

#### *Chemische Denitrierung*

In Anlehnung an Experimente von Kelm et al. [79] wurden Salpetersäurelösungen mit Ameisensäure kontaktiert. Hierbei wird das Nitration reduziert und die Ameisensäure zu CO<sub>2</sub> oxidiert.

Salpetersäure wurde in einem Kolben mit Rückflusskühler vorgelegt. Dann wurde erhitzt und Ameisensäure langsam zugegeben. Ein Aliquot wurde nach dem Abkühlen zur Analyse entnommen.

#### *Extraktive Denitrierung*

Octadecylamin und Primene JM-T (kommerziell verfügbares, tertiäres aliphatisches Amin mit einer Gesamtkettenlänge von 18-22 Kohlenstoffatomen) wurden in einem organischen Lösungsmittel mit Salpetersäure-, Neodym- und Uranylnitratlösungen sowie deren Mischungen für einen definierten Zeitraum kontaktiert.

Im Anschluss erfolgte eine Zentrifugierung und Separation der Phasen. Diese wurden anschließend auf Nitratgehalt und Säurestärke geprüft.

#### *Auflösung von Triuranooctoxid in konzentrierter Salpetersäure*

In einer Rührapparatur wurde  $\text{U}_3\text{O}_8$  Pulver angefeuchtet und dann mit konzentrierter Salpetersäure (65 %) versetzt. Die Zugabe der Salpetersäure erfolgte langsam über einen Tropftrichter. Das Gemisch wurde für 2 Tage gerührt und der zurückgebliebene Feststoff abfiltriert. Die Lösung wurde auf Säurestärke, Nitrat und Urangehalt geprüft.

#### *Herstellung und Auflösung von Urantrioxid in konzentrierter Uranylнитratlösung*

Aus einer 1 molaren Uranylнитratlösung wurde durch Eintropfen von 25 prozentiger Ammoniaklösung Ammoniumdiuranat ausgefällt. Nach Abfiltration und Waschen des Feststoffs wurde dieser bei Raumtemperatur für 1 Tag getrocknet.

Das erhaltene Ammoniumdiuranat wurde im Ofen bei 430 °C für eine Stunde behandelt. Das Produkt wurde mittels XRD charakterisiert und danach in einer konzentrierten Uranylнитratlösung (ca. 2,1 mol/L) unter längerem Rühren aufgelöst. Im Anschluss wurden pH-Wert und Urangehalt der Lösung bestimmt.

### **3.5 Bestrahlung von Harnstoff- und HMTA-Lösungen**

Wässrige Harnstoff- und HMTA-Lösungen sowie deren Gemische wurden unterschiedlich hohen Strahlendosen ausgesetzt. Die Bestrahlung erfolgte mit einer  $^{60}\text{Co}$  Quelle mit einer Dosisleistung von ungefähr 20 KGy / h an der Chalmers Universität in Göteborg. Zur genaueren Bestimmung der Dosisleistung wurden während der Bestrahlung Fricke Dosimeter (Dosisbestimmung über Fe(II)- zu Fe(III)-Oxidation mit anschließender photometrischer Bestimmung) eingesetzt.

Die Lösungen wurden nach der Bestrahlung in neue Fläschchen umgefüllt, um den Eintrag von Verunreinigungen durch möglicherweise gelöste Teile der Probengefäße während des Transports zu minimieren.

Die Lösungen wurden zuerst infrarotspektrometrisch, dann mit Hilfe von Kapillarelektrophorese und Headspace Gaschromatographie auf Radiolyseprodukte untersucht.

## 3.6 Herstellung von Gel-Kernen

Unabhängig von der Zusammensetzung der Präkursorlösung erfolgten die Herstellung der Gel-Kerne, die Waschschrirte und die Trocknung für jeden Versuch in der gleichen Art und Weise:

Die gekühlte Präkursorlösung wurde nach der Zugabe aller Gelierungschemikalien in eine 2 mL Spritze mit Kanüle aufgezogen und dann in 90 °C heißes Silikonöl, das sich in einem thermostatisierten Glaszylinder (Gelierungssäule, vgl. Abbildung 3.1) befand, getropft. Nach vollständigem Eintropfen und Abkühlen wurden die Gel-Kerne aus der Säule entfernt. Anschließend wurden die Gele zweimal in Petroleumbenzin gewaschen und über Nacht in Ammoniaklösung (12,5 %) altern gelassen. Am nächsten Tag wurde noch zweimal in Ammoniaklösung (12,5 %) gewaschen und dann bei Raumtemperatur getrocknet. Es wurden aus den Ammoniaklösungen zum Altern und Waschen jeweils Aliquote zur späteren Analyse entnommen. Zur Verdeutlichung sind die Schritte der Gelierung in Abbildung 3.2 grafisch dargestellt.

### 3.6.1 Arbeiten im IEK-6, Forschungszentrum Jülich

*Uran-Kerne nach Collins und Vaidya [62, 80]*

Es wurde als Stammlösung eine Uranylнитratlösung verwendet, zu der eine Lösung aus Harnstoff und HMTA unter Kühlen im Eisbad gegeben wurde. Dann erfolgte die Herstellung der Gel-Kerne wie in Abschnitt 3.6 beschrieben.

*Uran- und Uran-Neodym-Kerne*

Für Uran-Kerne wurde als Stammlösung eine Uranylнитratlösung verwendet, während für Uran-Neodym-Kerne zuerst eine Uranylнитratlösung mit einer Neodymnitratlösung vermischt wurde, so dass sich ein Stoffmengenanteil von 10 % Neodym ergab. Diese Lösung wurde mit den Feststoffen Harnstoff und HMTA unter Kühlen im Eisbad in einem 15 mL Probenfläschchen vermischt. Dann erfolgte die Herstellung der Gel-Kerne wie in Abschnitt 3.6 beschrieben.



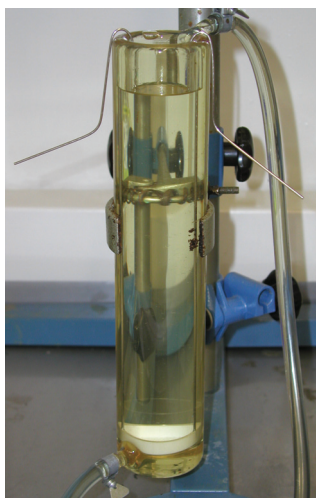


Abbildung 3.1: Gelierungssäule für Uran- und Uran-Neodym-Gelierung ( $h = 28$  cm, Innendurchmesser = 5 cm).

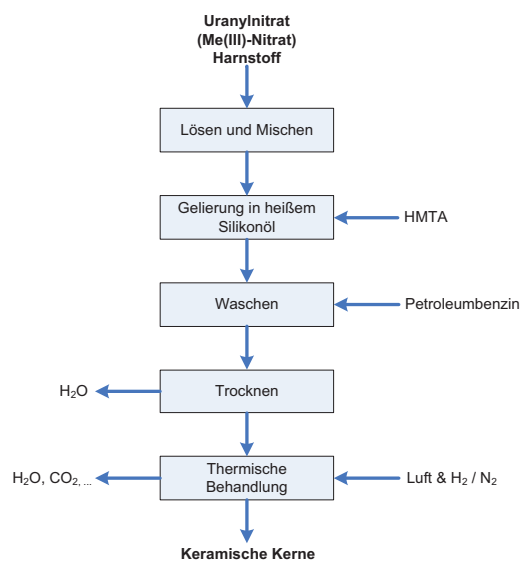


Abbildung 3.2: Allgemeine Darstellung der Arbeitsschritte zur internen Gelierung.

### 3.6.2 Arbeiten bei der CEA, Marcoule, Frankreich

Arbeiten mit wägbaren Mengen Plutonium und Americium, unabhängig vom Isotop, müssen auf Grund der Radiotoxizität dieser Elemente in Handschuhboxen durchgeführt werden. Dies stellt besondere Anforderungen an den Versuchsaufbau, da eine Handhabung während des Versuchs nur in begrenztem Maße möglich ist. Daher wurde eine angepasste Gelierungssäule, skizziert in Abbildung 3.3, verwendet. Eine Fotografie der gesamten Apparatur ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

Für jeden Versuch wurden die notwendigen Chemikalien sowie Eis zur Kühlung der Präkursorlösung separat eingeschleust. Wägevorgänge und weitere vorbereitende Tätigkeiten erfolgten in weiteren Handschuhboxen. Die Erwärmung der Gelierungssäule erfolgte mit Hilfe eines Wärmetauschers, der extern beheizt wurde. Im Inneren der Handschuhbox wurde die Wärme dann über einen geschlossenen Kühlkreislauf mit Ausgleichsgefäß zur Gelierungssäule transportiert.

Durch Druckschwankungen in den Handschuhboxen aber auch durch ein geringeres Feingefühl, bedingt durch die Dicke der Handschuhe, können generell größere Ungenauigkeiten oder Abweichungen als im konventionellen Laborbetrieb entstehen. Daher wurden die entsprechenden Arbeitsabläufe nach Möglichkeit an diese neue Umgebung angepasst. Der Zeitfaktor zum Aufbau und zur Durchführung von Versuchen in Handschuhboxen im Vergleich zu den gleichen Tätigkeiten in einem Radionuklidabzug wird im Allgemeinen mit mindestens 4 angegeben.

#### *Uran-Plutonium-Kerne*

Zu einer 2,02 molaren Pu(IV)-Lösung wurde eine 8,04 molare Hydrazinlösung im Volumenverhältnis 1:3,4 gegeben. Das Gemisch wurde auf 75 °C für eine Stunde erhitzt und im Anschluss mittels UV/Vis auf die Gehalte an Pu(III) und Pu(IV) geprüft.

Die resultierende Pu(III) Lösung wurde zu einer 2,79 molaren ADUN-Lösung gegeben, um das gewünschte Verhältnis Pu(III)/U(VI) einzustellen.

Die U(VI)-Pu(III) Lösung wurde mit den Feststoffen Harnstoff und HMTA unter Kühlen im Eisbad in einem 2,5 mL Probenfläschchen vermischt. Dann erfolgte die Herstellung der Gel-Kerne wie in Abschnitt 3.6 beschrieben.

#### *Uran-Americium-Kerne*

40 mg AmO<sub>2</sub> wurden unter Rühren in 3 mL 2 molarer Salpetersäure in der Hitze gelöst. Nachdem die Lösung klar geworden war, wurde mit 30 % TBP in TPH zur Extraktion von Salpetersäure ausgeschüttelt und nach Absetzen die organische Phase

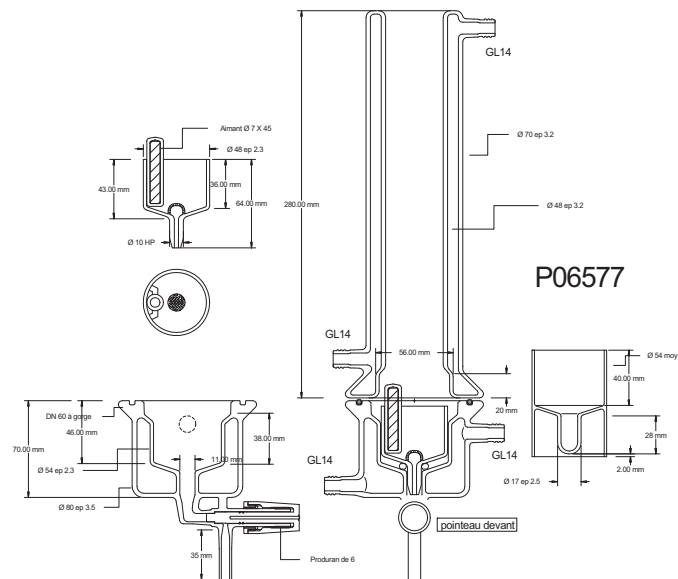


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Gelierungssäule für Handschuhbox-Experimente (Uran-Plutonium- & Uran-Americium-Kerne).

abgetrennt. Zur wässrigen Lösung wurden 218 mg  $\text{UO}_3$ , sowie 20  $\mu\text{L}$  8 molare Salpetersäure gegeben, dann wurde erneut gerührt und erwärmt. Zur Aufkonzentration wurde die klare Lösung bei 75 °C für 3 h offen gerührt.

Die U(VI)-Am(III) Lösung wurde mit den Feststoffen Harnstoff und HMTA unter Kühlen im Eisbad in einem 2,5 mL Probenfläschchen vermisch. Dann erfolgte die Herstellung der Gel-Kerne wie in Abschnitt 3.6 beschrieben. Es wurde die gleiche Gelierungssäule wie für die Herstellung von Uran-Plutonium-Kernen verwendet.

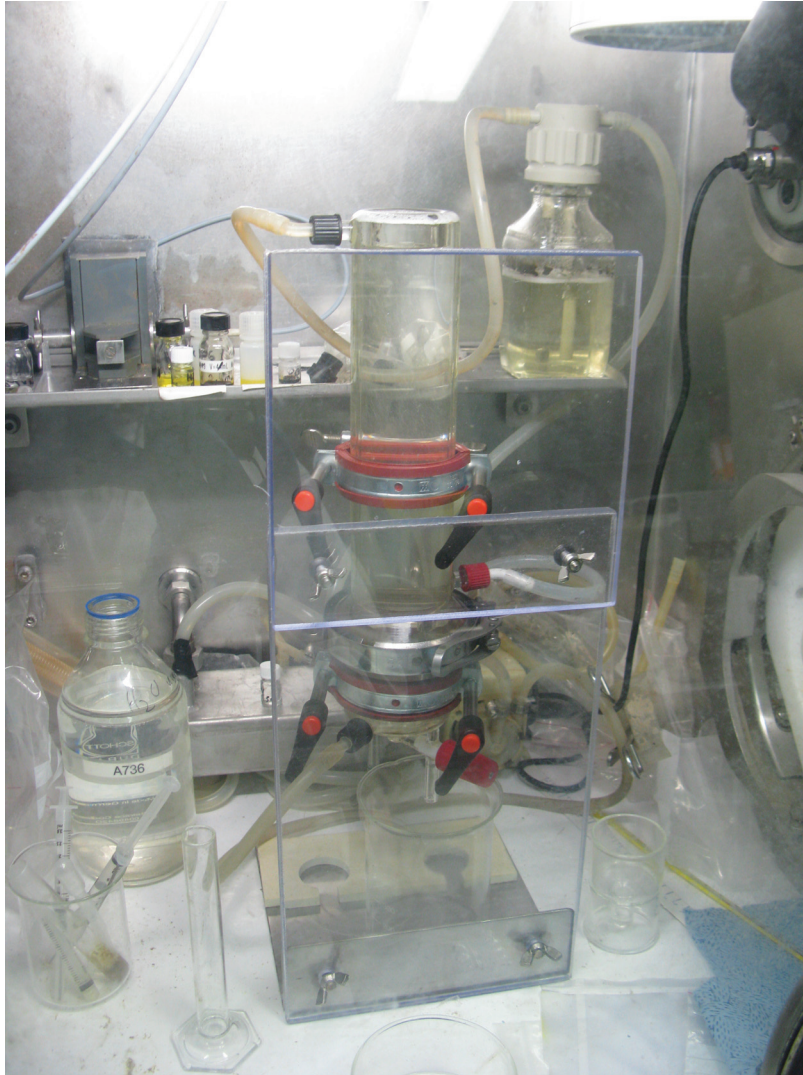


Abbildung 3.4: Fotografie der aufgebauten Gelierungsapparatur in einer Handschuhbox.

### 3.7 Thermische Behandlung von Gel-Kernen

Die Uran- und Uran-Nedoym Gel-Kerne wurden in einem Aluminumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ( $\text{AlO}_x$ ) Schiffchen einer thermischen Behandlung unterzogen. Kalziniert wurde, je nach Versuch, in Luft (bis 800 °C) oder Formiergas (bis 600 °C). Die Behandlung fand in einem HT-1800 der Firma Linn statt. Verfahren wurde nach den Fließschemata gezeigt in Abschnitt 2.5.

Die Uran-Plutonium und Uran-Americium Kerne konnten in Marcoule im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen keiner thermischen Behandlung unterzogen werden. Eine TG-DTA von Uran-Plutonium und Uran-Americium Gelen wurde jedoch durchgeführt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Gelierungsverhalten von Präkursorlösungen

Zur Entwicklung eines robusten Prozesses zur internen Gelierung ist die Kenntnis von Parametern einer stabilen Präkursorlösung, die nicht vorzeitig geliert, eine Schlüsselvoraussetzung. Die Speziation in solchen Lösungen ist auf Grund der Anwesenheit von mehreren Arten von Metallionen, deren Anionen, Salpetersäure, Harnstoff sowie HMTA komplex. Durch die prozessbedingten Änderungen des pH-Wertes, der Temperatur und der Konzentration wird diese Speziation zusätzlich beeinflusst. Die Verbindung von Speziationsberechnungen und empirischen Messergebnissen trägt dazu bei, Anhaltspunkte für Reaktionsmechanismen zu erhalten, die das Gelierungsverhalten in größerem Detail erklären.

Zur weiteren Klärung von Reaktionsmechanismen während der Gelierung ist eine genaue Kenntnis der vorhandenen Spezies in Lösung Voraussetzung. Diese Fragestellung wurde mit thermodynamischen Berechnungen als auch durch empirische Messungen bearbeitet. Die Resultate wurden zur Überprüfung der Plausibilität verglichen und wenn möglich komplementär verwendet.

#### 4.1.1 Computergestützte Berechnungen der Speziation in Gelierungslösungen

Durch Simulationsrechnungen wurde die pH-abhängige Speziation in typischen Gelierungslösungen dargestellt. Betrachtet wurden wässrige Lösungen der jeweiligen Edukte. Bei diesen Diagrammen wurden die Ionenstärken der Lösungen nicht berücksichtigt. Sie dienen einer ersten Übersicht. Es ergaben sich durch Berechnungen mit den Programm- und Datenbankpaketen „Hydra“ und „Medusa“ (vgl. Abschnitt 2.2.4) die Abbildungen 4.1, 4.2, 4.3 sowie 4.4.

In Abbildung 4.1 ist die pH-abhängige Hydrolyse des Uranylions dargestellt. Entscheidend ist hierbei, dass beginnend mit pH 2,6 in einem sehr schmalen pH-Bereich

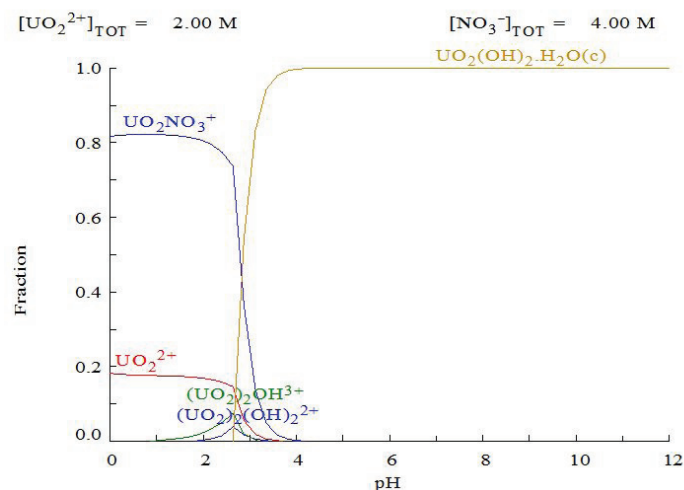


Abbildung 4.1: Speziationsdiagramm Uranylnitratlösung, 2 mol/L, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$  mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-U-Gehalts.

$\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  quantitativ zum Feststoff hydrolysiert.

Da eine denitrierte Uranylnitratlösung bereits einen pH-Wert von 1,9 erreicht (vgl. 2.4.4) wird deutlich, dass eine frühzeitige Destabilisierung, also Gelierung der Lösung, auftreten kann, sollte der anfängliche pH-Wert der Präkursorlösung zu hoch eingestellt sein. Dies kann durch Zugabe von zuviel HMTA sehr schnell erreicht werden.

Eine Betrachtung von  $\text{Nd}^{3+}$  mit gleicher Methode in Diagramm 4.2 zeigt einen deutlich höheren pH-Wert von 6,2 für die Hydrolyse zum Feststoff  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ . Werden sowohl Uranylionen als auch dreiwertiges Neodym in einer Lösung zur Gelierung verwendet, ist daher auf ein Erreichen des deutlich höherliegenden Hydrolyse pH-Wertes für  $\text{Nd}^{3+}$  zu achten.

Nahezu identisches Verhalten zeigen dreiwertiges Plutonium und Americium, dargestellt in den Diagrammen 4.3 und 4.4: Das  $\text{Pu}^{3+}$  hydrolysiert ab einem pH von 5,3 während  $\text{Am}^{3+}$  mit pH 5,8 in der Mitte der betrachteten dreiwertigen Elemente liegt. Das stabile, nicht radioaktive Neodym kann, auf Grund ähnlicher Hydrolyse pH-Werte wie die Actinoiden Plutonium und Americium in ihrer dreiwertigen Form, gut als Simulat in Gelierungsversuchen eingesetzt werden.

Im Anschluss wurde die Speziation folgender, für eine Gelierungslösung typischer Metallsalzgemische betrachtet:

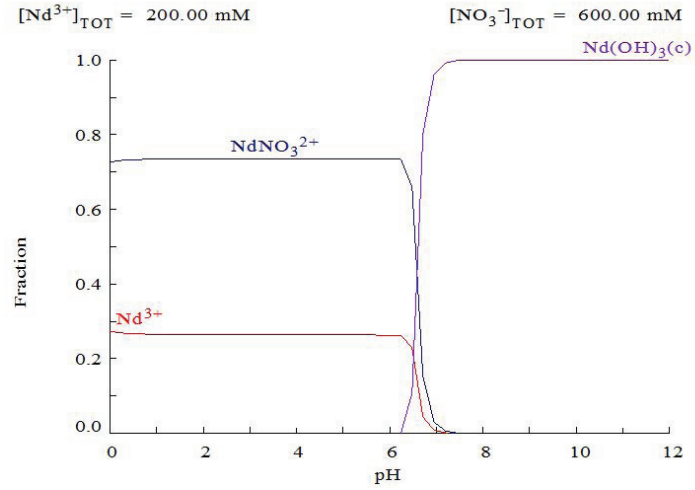


Abbildung 4.2: Speziationsdiagramm Neodymnitratlösung, 0,2 mol/L, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$  mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-Nd-Gehalts.

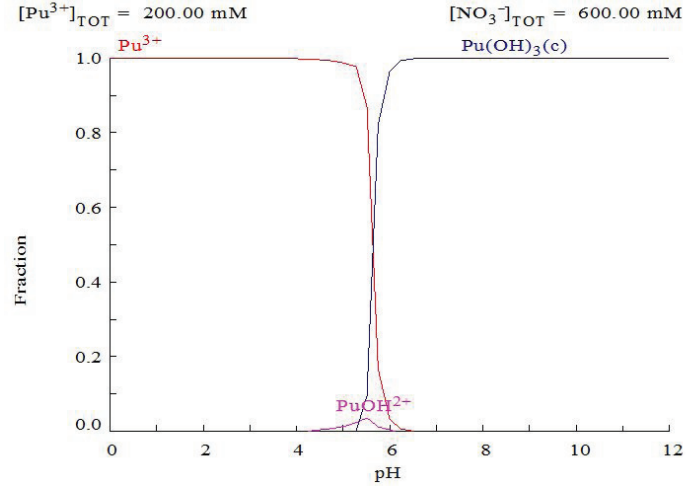


Abbildung 4.3: Speziationsdiagramm Plutoniumnitratlösung, 0,2 mol/L, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$  mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-Pu-Gehalts.



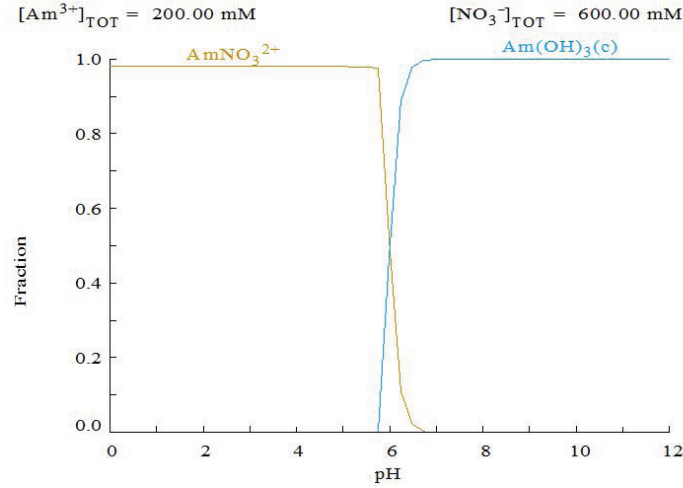
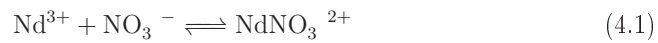


Abbildung 4.4: Speziationsdiagramm Americiumnitratlösung, 0,2 mol/L, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$  mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-Am-Gehalts.

- 1 90 %  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  / 10 %  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$
- 2 90 %  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  / 10 %  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3$
- 3 90 %  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  / 10 %  $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$

Die Speziation der Lösung 1 ist in den Diagrammen 4.5 und 4.6 dargestellt. Ein Vergleich der Systeme Uranyl nitrat und Neodymnitrat (Diagramme 4.1 und 4.2) mit dem nunmehr kombinierten System zeigt für die Uranylspeziation keine Veränderung. Es verändern sich jedoch die Anteile des  $\text{NdNO}_3^{2+}$  Komplexes, der bis zum Hydrolyse-pH-Wert die dominante Spezies bleibt. Hierfür ist die höhere Menge an freiem Nitrat verantwortlich, wodurch das entsprechende Gleichgewicht nach Reaktionsgleichung 4.1 beeinflusst wird.



Eine Betrachtung der Systeme 2 und 3 liefert analoge Ergebnisse. Die zugehörigen Speziationsdiagramme sind in den Abbildungen 4.7 und 4.8 dargestellt. Es zeigt sich, dass Nd(III), Pu(III) und Am(III) gut gegeneinander ausgetauscht werden können, da sie in gleicher Umgebung ein ähnliches Hydrolyse- und Speziationsverhalten zeigen.

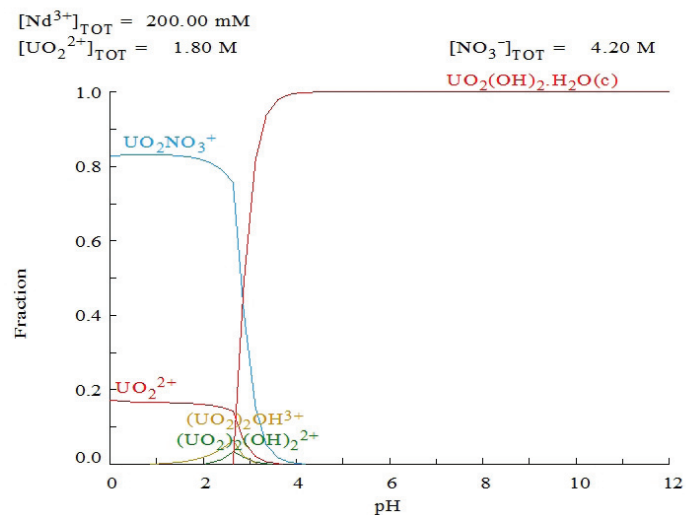


Abbildung 4.5: Speziationsdiagramm Uranyl- und Neodymnitratlösung 2 mol/L, 10 % Nd, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$  mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-U-Gehalts.

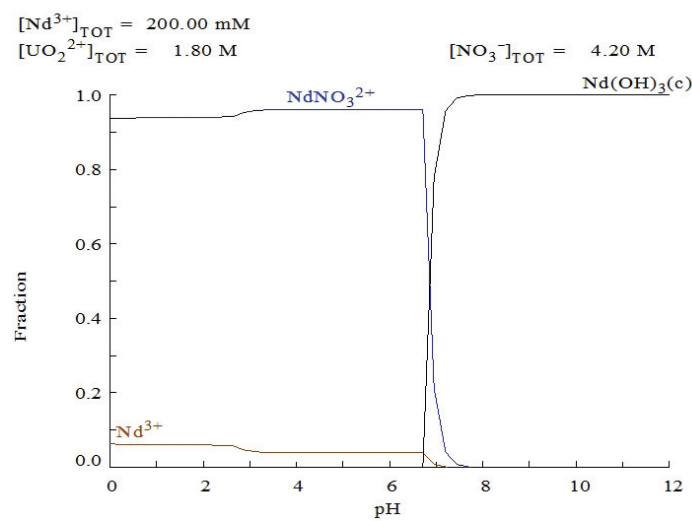


Abbildung 4.6: Speziationsdiagramm Uranyl- und Neodymnitratlösung 2 mol/L, 10 % Nd, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$  mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-Nd-Gehalts.

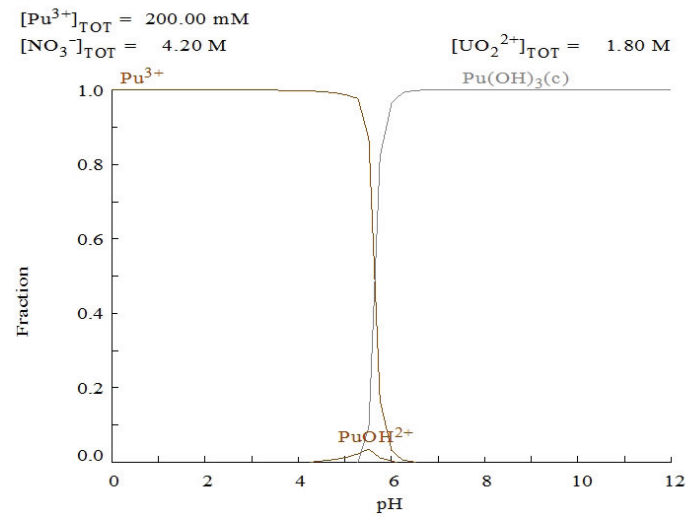


Abbildung 4.7: Speziationsdiagramm Uranyl- und Plutoniumnitratlösung 2 mol/L, 10 % Nd, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2} \text{ mol/L}$ ) bezogen auf Anteile des Gesamt-Pu-Gehalts.

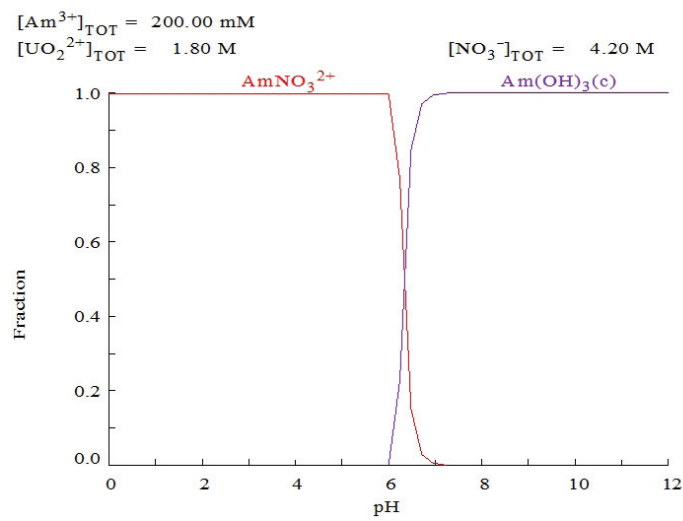


Abbildung 4.8: Speziationsdiagramm Uranyl- und Americiumnitratlösung 2 mol/L, 10 % Nd, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2} \text{ mol/L}$ ) bezogen auf Anteile des Gesamt-Am-Gehalts.

## 4.1.2 Charakterisierung von Gelierungslösungen

### 4.1.2.1 UV-Vis Messungen

Uranyl-, Neodym-, Plutonium- und Americiumnitratlösungen, sowie deren Mischungen mit Harnstoff und HMTA wurden mittels UV-Vis charakterisiert. Die in Abschnitt 2.4.3 erläuterte Gelierungsschemie sollte, vor allem für Nd(III), Pu(III) und Am(III) im Vergleich zu U(VI), überprüft und untersucht werden.

In Abbildung 4.9 sind die Spektren von Uranylinitrat, Uranylinitrat und Harnstoff sowie Uranylinitrat und HMTA dargestellt. Ziel der Untersuchung war es, die Wechselwirkung zwischen dem Uranylion und den Gelierungsschemikalien zu untersuchen. Die Lösungen sind in ihrer Zusammensetzung typischen Stoffmengenverhältnissen in Präkursorlösungen für die Gelierung nachempfunden und wurden zur Analyse um den Faktor 100 verdünnt.

Ein Vergleich des Spektrums von Uranylinitrat ohne und mit Harnstoffzugabe zeigt keinen Unterschied in der Absorption. Somit kann bei Raumtemperatur bei dem betrachteten System keine Interaktion zwischen beiden Molekülen nachgewiesen werden. Wird hingegen HMTA hinzugegeben so ist eine deutliche Intensivierung und Rotverschiebung der Uranyl-Absorptionsbande zu beobachten. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich um 14 nm von 414 nm auf 428 nm und die Absorption nimmt um den Faktor 6 zu. Dies belegt eine Veränderung in der Speziation des Uranylions, was durch die basischen Eigenschaften des HMTAs begründet werden könnte. Nach Meinrath führt die Bildung von oligomeren Spezies des Typs  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  und  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_6^+$  zu einer derartigen Veränderung der Absorption [38]. Da es sich aber um ein stark verdünntes System handelt, mit Konzentrationen im millimolaren Bereich, sollte eine pH-Wert Veränderung durch den großen Wasserüberschuss in sehr engen Grenzen gehalten werden. Möglich ist daher ebenfalls die Bildung eines Uranyl-HMTA Komplexes der Form:  $[\text{UO}_2(\text{HMTA})_2]^{2+}$ . Die Existenz dieses Komplexes und auch seiner stöchiometrisch äquimolaren Variante wurde bereits durch Kobets et al. [66] (vgl. auch Abschnitt 2.4.3) nachgewiesen.

Unter gleichen Bedingungen wie die für Uran(VI) aufgenommenen Absorptionsspektren sind für Neodym(III) und für ein Uran(VI)- Plutonium(III) System die Absorptionsspektren in den Abbildungen 4.10 und 4.11 dargestellt.

Für Neodym(III) ergeben sich weder bei HMTA noch bei Harnstoffzusatz Veränderungen im Absorptionsverhalten. Daher kann ein Einfluss auf die Speziation durch Gelierungsschemikalien für Neodym(III) nicht nachgewiesen werden. Eine Addition

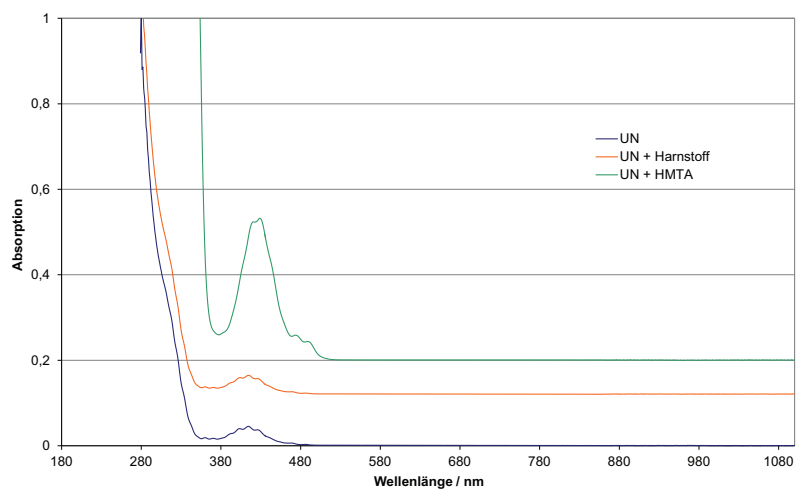


Abbildung 4.9: UV-Vis Spektrum Uranylnitrat (UN), UN & Harnstoff, UN & HMTA.

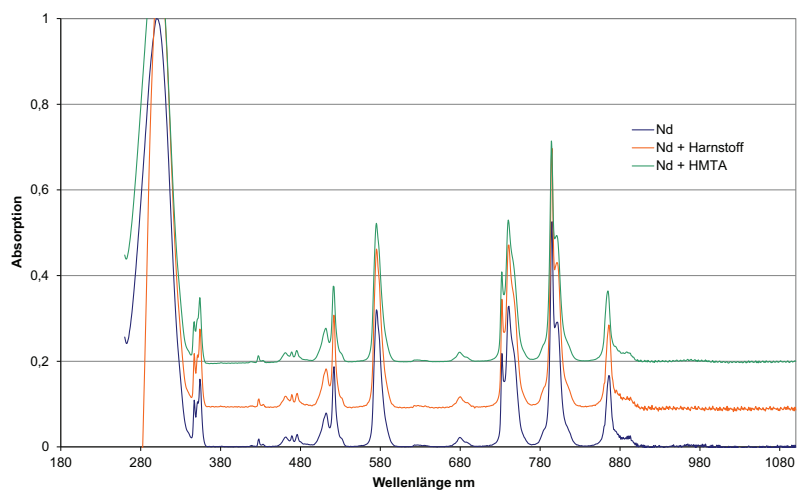


Abbildung 4.10: UV-Vis Spektrum Neodymnitrat (Nd), Nd & Harnstoff, Nd & HMTA.

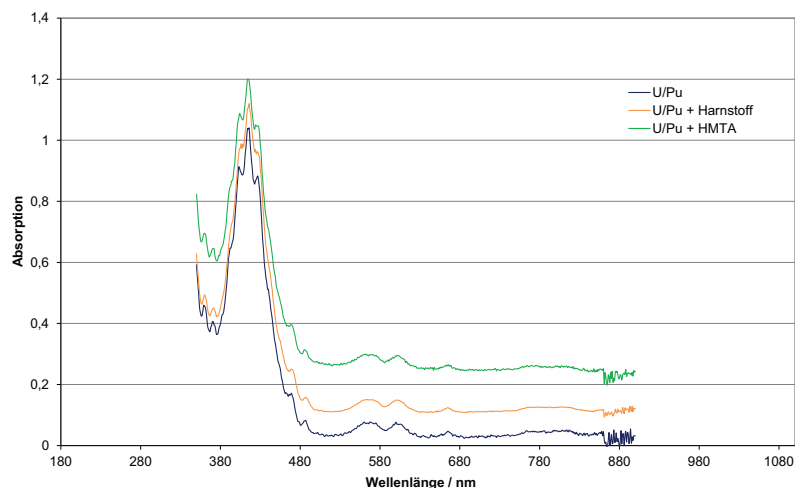


Abbildung 4.11: UV-Vis Spektrum 95 % Uranylнитрат und 5 % Pu(III)-Nitrat (U/Pu) , U/Pu & Harnstoff, U/Pu & HMTA.

von Neodym(III) zu einer Gelierungslösung führt somit voraussichtlich nicht zu einer Veränderung der Gelierungsmechanismen.

Für ein Uran(VI) - Plutonium(III) System mit 5 % Plutoniumanteil zeigt eine Zugabe von Harnstoff oder HMTA ebenfalls keinen messbaren Effekt. Im Gegensatz zu einer reinen Uran(VI) Lösung ist keine Rotverschiebung der charakteristischen Uran(VI) Absorption bei 414 nm zu erkennen. Die Absorptionbanden des Plutonium(III) bleiben ebenfalls unverändert. Dies kann auf eine nicht durch UV-Vis nachweisbare Reaktion des HMTA mit Pu(III) hindeuten, die in Konkurrenz zur Uran(VI)-HMTA Interaktion abläuft. Da sich die untersuchte Lösung bei HMTA Zugabe bräunlich eintrübte, ist eine Redoxreaktion, bei der Plutonium(III) zu Plutonium(IV) oxidiert wird, möglich. Da allerdings keine typischen Absorptionsbanden des Plutonium(IV) im Spektrum zu erkennen sind, ist zu vermuten, dass sich Plutonium(IV) Kolloide, dispergiert in der Lösung, gebildet haben.

Trotz ähnlicher Hydrolyseeigenschaften von Neodym(III) und Plutonium(III) führt möglicherweise in Gegenwart von Plutonium(III) eine Redoxreaktion bei HMTA Zugabe zu einem anderen Gelierungsverhalten des Systems. Dies kann sich negativ auf die Stabilität von Präkursorlösungen auswirken und muss daher durch Anpassung von beispielsweise der zugegebenen HMTA Menge berücksichtigt werden.

#### 4.1.2.2 Titrations

Da Gemische von Uranylnitratlösung und beispielsweise 10 % Neodymnitrat zur Gelierung verwendet werden sollen, wurde der Einfluss von Neodymnitrat auf die notwendige Menge von Ammoniak zum Erreichen des Äquivalenzpunkts in typischen Metallsalzlösungen mit 2,1 molarer Metallionenkonzentration untersucht. In Abbildung 4.12 sind die Titrationskurven einer Uranylnitratlösung und einer Uranylnitratlösung mit 10 % Neodymnitratzusatz dargestellt. Diese beiden Lösungen wurden ebenfalls mit einem vorherigen Zusatz von 0,45 mol Ammoniak pro Mol Metallionen titriert. Die charakteristischen Äquivalenzpunkte mit der jeweiligen zum Erreichen notwendigen Menge an Mol Base pro Mol Metallionen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Erwartungsgemäß sinkt bei Vorneutralisation der Uranylnitratlösung die zum Erreichen des Äquivalenzpunktes notwendige Menge an Base von 2,4 mol/mol auf 1,9 mol/mol. Dies entspricht der bereits zugegebenen Menge an Ammoniak. Bei 10 % Neodymnitrat Zusatz verändert sich das Verhalten durch Vorneutralisation jedoch kaum. Generell ist eine Basenmenge im Bereich von 1,6 Mol pro Mol Metall notwendig. Die Verringerung der notwendigen Basenmenge ist durch den grundsätzlich geringeren Säuregehalt zu erklären. Eine Neodymnitratlösung hat bei gleicher Konzentration einen wesentlich

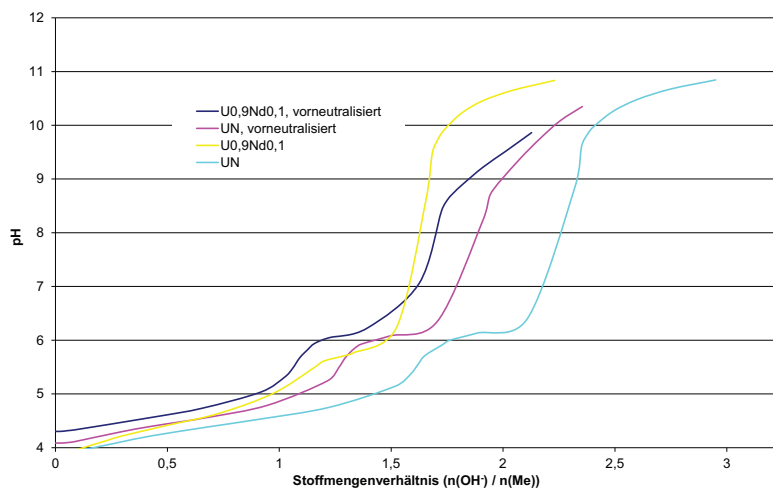


Abbildung 4.12: Titrationskurven von Uranylnitrat (UN), auch als Gemisch mit 10 % Stoffmengenanteil Neodymnitrat (UN0,9Nd0,1) und vorneutralisiert mit 0,45 mol Ammoniak pro mol Metallionen (Me).  $[U] + [Nd] = 2,1 \text{ mol/L}$ .

höheren pH-Wert als eine Uranylnitratlösung. Somit findet bei Mischung dieser Lösungen durch Verdünnung eine Reduktion der Säurestärke sowie bereits eine teilweise Hydrolyse des Uranylions statt.

Für den späteren Einsatz zur Gelierung ist dieses Verhalten von Vorteil, da weniger HMTA zugegeben werden muss, um eine Gelierung zu erreichen. Auf eine zusätzliche Vorneutralisation durch Zugabe von Ammoniak kann und sollte, da kein Effekt zu erkennen ist, verzichtet werden.

Tabelle 4.1: Äquivalenzpunkte der Titrations aus Abbildung 4.12

Lösung	$\text{pH}_{\text{Äq}}$	$\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{U}]+[\text{Nd}]}$
UN	8,8	2,4
UN vorn.	8,2	1,9
UN0,9Nd0,1	8,6	1,6
UN0,9Nd0,1 vorn.	7,0	1,6

#### 4.1.2.3 pH-Isothermen des Harnstoff-HMTA Systems

Mit dem Ziel, die Kinetik der HMTA Zersetzung in Abhängigkeit der Temperatur näher zu betrachten wurden pH-Isothermen von Harnstoff- und HMTA-haltigen Lösungen aufgenommen. Um die Bedingungen an eine typische Präkursorlösung anzupassen, wurden die Versuche in 0,5 molarer Salpetersäure durchgeführt. Dies entspricht der Azidität einer 2,1 molaren Uranylnitratlösung. In Tabelle 4.2 sind die pH-Werte zu Beginn ( $\text{pH}_0$ ) und Ende ( $\text{pH}_{\text{Ende}}$ ) der jeweiligen Versuche, die Harnstoff- und HMTA-Konzentration sowie die Temperatur aufgeführt.

Es bestätigen sich die in Abschnitt 2.4.3) beschriebenen, aus der Literatur bekannten Mechanismen. Bei einer Temperatur von 90 °C und bei typischen Konzentrationen der Gelierungschemikalien, steigt der pH-Wert mit der Zeit. Auffällig ist, dass bei der Anwesenheit von Harnstoff Start- und End-pH-Wert höher liegen, als wenn sich nur HMTA in der Lösung befindet. Dies kann zum einen an den basischen Eigenschaften des Harnstoffes liegen oder aber an einer HMTA-zerfallsfördernden Wirkung. Wird bei sonst gleichen Bedingungen die Temperatur verringert, so ergibt sich ein niedrigerer End-pH-Wert für alle Systeme. Bei Raumtemperatur und Anwesenheit von Harnstoff lässt sich überhaupt keine Änderung des pH Wertes ausmachen. Es ist möglich, dass Harnstoff demnach bei niedrigeren Temperaturen nicht den Zerfall des HMTA fördert sondern, im Gegenteil, stabilisierend wirkt. In Abbildung 4.13 sind exemplarisch die



Tabelle 4.2: pH-Isothermen bei 22, 50 und 90 °C mit unterschiedlichen Konzentrationen von Harnstoff und HMTA in 0,5 molarer Salpetersäure. Versuchsdauer: 80 min.

Nr.	T / °C	[Harnstoff] / mol/L	[HMTA] / mol/L	pH <sub>0</sub>	pH <sub>Ende</sub>
1	90	0	1	4,8	5,2
2	90	1	1	4,9	6,0
3	90	0	2	5,4	5,7
4	90	2	2	5,7	6,8
5	50	0	1	5,1	5,3
6	50	1	1	5,1	5,6
7	50	0	2	5,7	5,9
8	50	2	2	6,0	6,7
9	22	0	2	5,9	6,0
10	22	2	2	6,2	6,2

pH-Isothermen für die Versuche Nr. 1 und 2 dargestellt.

Trotz nahezu gleichem Start-pH-Wert steigt bei Anwesenheit von Harnstoff der pH-Wert viel steiler an und erreicht nach 10 Minuten ein transientes Plateau, dass sich parallel verschoben zum pH-Wert der Lösung ohne Harnstoff entwickelt. Dieses Verhalten war bei allen 90 °C und 50 °C Proben zu beobachten. Der Harnstoff wirkt als Katalysator des HMTA-Zerfalls. Ohne diesen scheint nahezu kein HMTA zu zerfallen. Durch diese Untersuchungen wird bestätigt, dass die Interaktion des Harnstoffs während der Gelierung vielschichtig ist. Zusätzlich zu der von Collins et al. [62] postulierten Rolle als stabilisierender Komplexbildner für das Uranylion, zeigt sich außerdem eine stabilisierende und gleichzeitig zerfallskatalysierende Wirkung auf das HMTA.

### 4.1.3 Bestimmung von Gelierungstemperaturen

Um Aussagen zur Stabilität einer Präkursorlösung unter realen Bedingungen in Abhängigkeit ihrer chemischen Zusammensetzung treffen zu können, ist die Bestimmung der Gelierungstemperatur, auch Gelierungspunkt (GP) genannt, der wichtigste Anhaltspunkt. Dieser kann bei Uran(VI)-basierten Systemen bereits bei Raumtemperatur liegen, insbesondere beim Einsatz von hohen Mengen ( $R > 1,5$ ) Harnstoff und HMTA. Hierfür sei zum Vergleich auf Untersuchungen von Förthmann [81], Collins [62] und Vaidya [80] verwiesen. Je nach den eingesetzten Harnstoff- und HMTA-Mengen ergeben sich Temperaturen im Bereich von 20 °C bis 80 °C. In Abbildung 4.14 ist ein Gelierungsfeld des Uran Systems nach Vaidya et al. gezeigt.

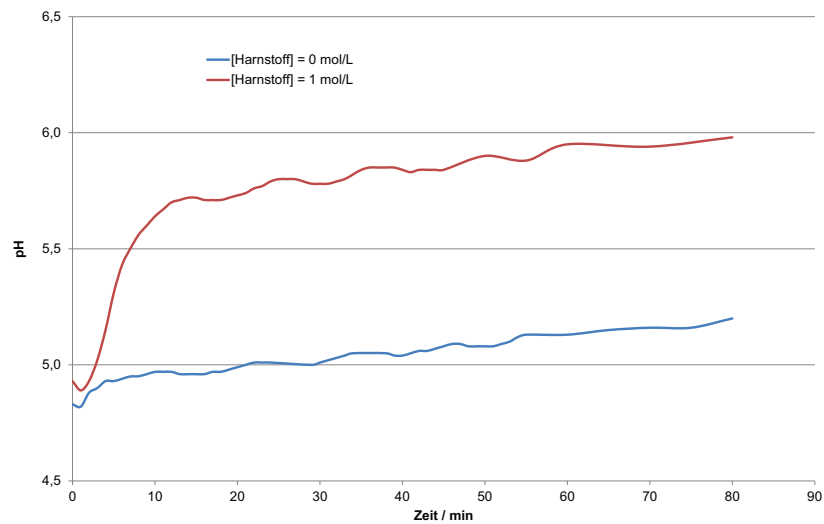


Abbildung 4.13: pH-Isothermen zu Versuchen Nr. 1 & 2 (vgl. Tabelle 4.2),  $[\text{HMTA}] = 1 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ mol/L}$ .

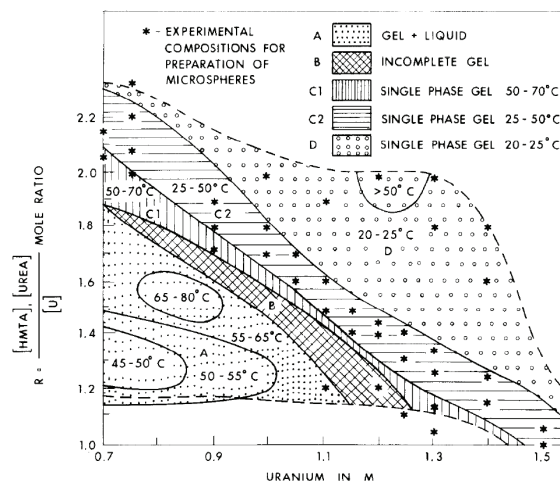


Abbildung 4.14: Gelierungsfeld des Uran Systems nach Vaidya [80],

Zu erkennen sind die Abhängigkeiten der Gelierungstemperaturen von einerseits der Urankonzentration und andererseits dem zugegebenen Anteil Harnstoff und HMTA bezogen auf die Uranmenge. Je höher die Urankonzentration, desto niedriger die Gelierungstemperatur bei gleichem Mengenanteil der Gelierungschemikalien. Ebenfalls verringert sich die Gelierungstemperatur, je mehr Harnstoff und HMTA zugegeben werden. Die Parameter  $[U] = 1,3 \text{ mol/L}$  und  $R(\text{Harnstoff,HMTA}) = 1,2$  sowie  $[U] = 0,7 \text{ mol/L}$  und  $R(\text{Harnstoff,HMTA}) = 1,9$ , spannen die Grenze zwischen vollständiger und unvollständiger Gelierung auf. Bei diesen Messungen wurde die Veränderung der Viskosität als Indikator für das Einsetzen der Gelierung genutzt.

Um einen Überblick über das  $U_{0,9}/Nd_{0,1}$  System zu erhalten wurde zunächst eine schnell durchzuführende, konduktometrische Messung der Gelierungstemperaturen verwendet. Eine Veränderung des Gradienten der Leitfähigkeit über die Temperatur zeigt eine Veränderung des Systems hin zum Gel an, da sich die Viskosität eines Mediums auch auf seine Leitfähigkeit auswirkt [82]. Dieses Messverfahren wurde bis dato noch nicht zur Bestimmung von Gelierungspunkten eingesetzt und daher in dieser Arbeit auf seine Eignung hierzu überprüft.

Ein Diagramm der Messwerte ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Die gemessene Stromstärke ist über die Temperatur aufgetragen und die Messwerte sind in zwei Bereiche (Flüssigkeit / Gel) unterteilt, die jeweils durch eine Gerade approximiert sind. Der Schnittpunkt beider Geraden zeigt den Gelierungspunkt an. In Abbildung 4.16 ist das aus den Messungen resultierende Gelierungsfeld mit den tabellierten Messwerten dargestellt.

Zur präziseren Bestimmung des Gelierungspunktes und zur Beurteilung der Aussagekraft der konduktometrischen Messmethode, wurde, wie bei Vaidya et al., die Veränderung der Viskosität als Gelierungsindikator herangezogen. Ein daraus resultierendes Diagramm, die Veränderung der Viskosität über die Temperatur, mit deutlichem Viskositätssprung bei  $26,5 \text{ °C}$  ist beispielhaft in Abbildung 4.17 dargestellt.

In Abbildung 4.18 sind, orientiert an den vorhergehenden konduktometrischen Messungen, entsprechende viskosimetrische Messungen für das  $U_{0,9}/Nd_{0,1}$  System dargestellt. Im betrachteten Rahmen der zugesetzten Harnstoff und HMTA Mengen befinden sich die Gelierungspunkte knapp oberhalb der Raumtemperatur. Der Einfluss des Harnstoffes sorgt für eine leichte Erhöhung des Gelierungspunktes, während sich für verschiedene  $R(\text{HMTA})$  keine eindeutige Tendenz ablesen lässt. Die genauen Werte sind der Tabelle unter Abbildung 4.18 zu entnehmen.

Zur Formulierung einer optimalen Präkursorlösung sollte der optimale Kompromiss

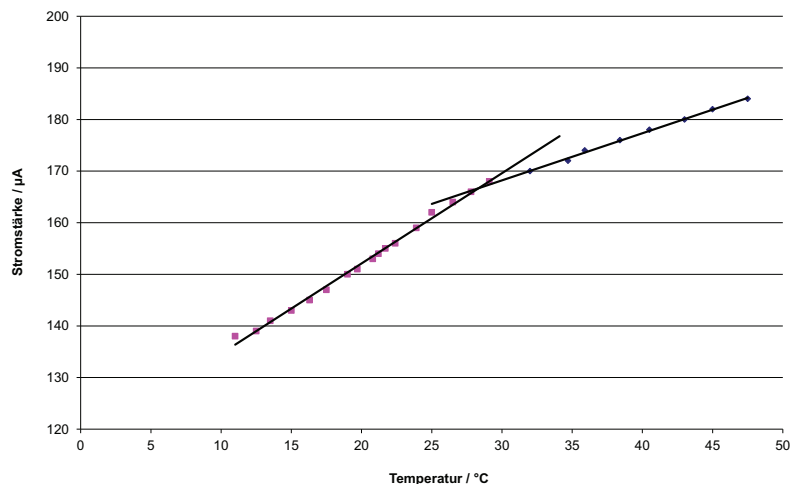
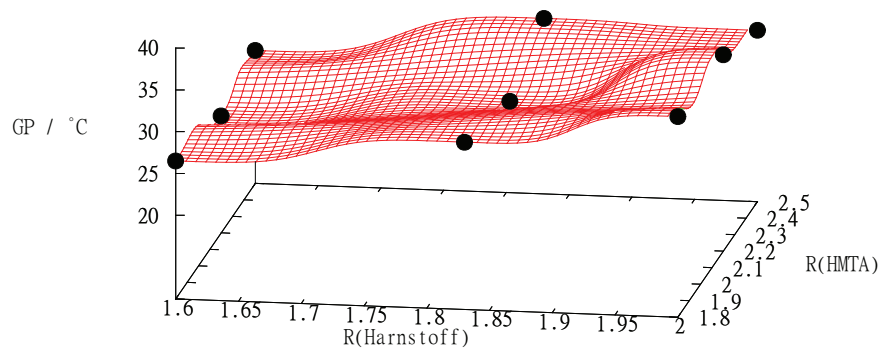


Abbildung 4.15: Konduktometrische Messung des Gelierungspunkts.  $R(\text{Harnstoff}) = 1,8$ ,  $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ,  $GP = 28,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

aus der notwendigen Menge an Harnstoff und HMTA sowie einem Gelierungspunkt deutlich oberhalb der Raumtemperatur gefunden werden. Zum einen ist eine möglichst geringe Menge von Gelierungskemikalien für die nachfolgende thermische Behandlung von Vorteil, zum anderen muss eine Gelierung zuverlässig und schnell, allerdings nicht schon bei Raumtemperatur stattfinden. Die Kombination  $R(\text{Harnstoff}) = 1,8$  und  $R(\text{HMTA}) = 2,2$  erfüllt, genau wie  $R(\text{Harnstoff}) = 2,0$  und  $R(\text{HMTA}) = 1,8$  diese Anforderungen. Die zugehörigen Gelierungspunkte liegen oberhalb der Raumtemperatur und somit in dem Bereich des Gelierungsfeldes, aus dem sich im Rahmen der betrachteten Parameterspanne stabile Präkursorlösungen ergeben. Diese Beobachtungen passen zu den Untersuchungen von Förthmann et al. [81], der für ein reines Uranylsystem identische Parameter empfiehlt. Mit den Arbeiten von Vaidya et al. ist ein Vergleich nicht unmittelbar möglich, da in dieser Arbeit, im Gegensatz zu der von Vaidya et al., die Harnstoff und HMTA Mengen unabhängig voneinander verändert wurden [80]. Dennoch liegen die Gelierungstemperaturen für die vergleichsweise hohen Harnstoff-, HMTA- und Urankonzentrationen in ähnlichen Bereichen, knapp oberhalb der Raumtemperatur. Es zeigt sich, dass der Einfluss von 10 % Nd(III) auf den Gelierungsprozess sehr gering ist und daher für diesen Teil der Synthese keine besonderen Anpassungen auf Grund des trivalenten Lanthanoids vorgenommen werden müssen.



R(Harnstoff)	R(HMTA)	GP / °C
1,6	2,2	24,0
1,6	2,5	25,9
1,8	1,8	30,0
1,8	2,2	27,0
1,8	2,5	31,0
2,0	1,8	34,0
2,0	2,2	33,5
2,0	2,5	30,5

Abbildung 4.16: Konduktometrisch bestimmtes Gelierungsfeld einer Stammlösung aus Uranylinitrat mit 10 % Stoffmengenanteil Neodymnitrat,  $[Me] = 2,1 \text{ mol/L}$ . Die rote Fläche dient der Verdeutlichung der Darstellung.

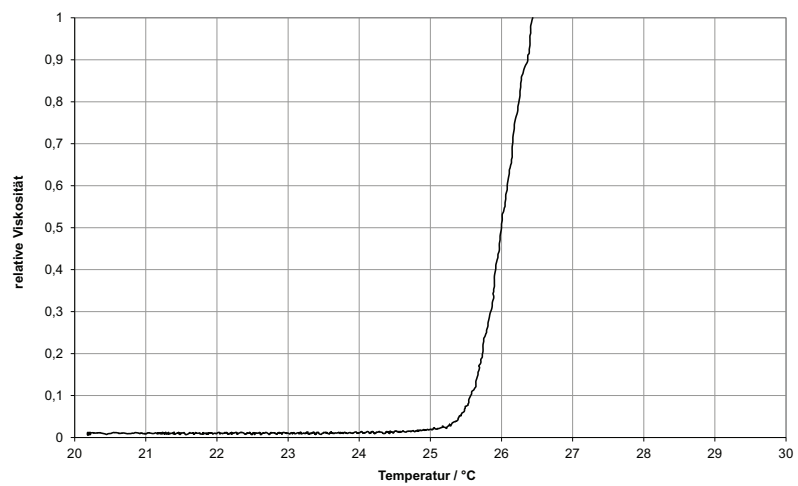
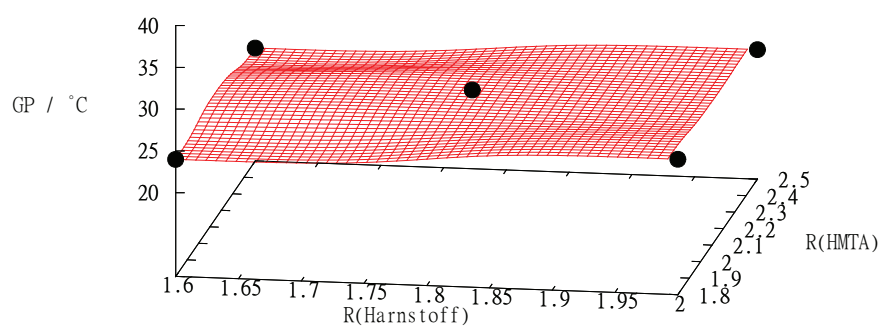


Abbildung 4.17: Viskosimetrische Messung des Gelierungspunkts.  $R(\text{Harnstoff}) = 1,8$ ,  $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ,  $\text{GP} = 26,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .



R(Harnstoff)	R(HMTA)	GP / °C
1,6	1,8	24,0
1,6	2,5	23,5
1,8	2,2	25,5
2,0	1,8	26,2
2,0	2,5	25,5

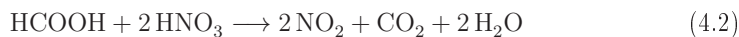
Abbildung 4.18: Viskosimetrisch bestimmtes Gelierungsfeld einer Stammlösung aus Uranylнитrat mit 10 % Stoffmengenanteil Neodymnitrat,  $[Me] = 2,1 \text{ mol/L}$ . Die rote Fläche dient der Verdeutlichung der Darstellung.

## 4.2 Acid-Deficient Uranyl-Nitrate

Zur Verminderung der Säurestärke in einer Uranylnitratlösung wurden verschiedene Verfahren betrachtet und auf ihre Eignung für Sol-Gel Prozesse untersucht. Um eine ADUN Lösung (vgl. Abschnitt 2.4.4) herzustellen, existieren Verfahren bei denen Uranoxide wie  $\text{UO}_3$  und  $\text{U}_3\text{O}_8$  zur Erhöhung der Konzentration des Urans in einer Uranylnitrat- oder Salpetersäurelösung aufgelöst werden. Alternativ kann extraktiv ein Teil des Nitrats in Form von Salpetersäure aus einer Uranylnitratlösung entfernt werden. Eine weitere Möglichkeit stellt die chemische Umsetzung des Nitrats durch Reduktionsmittel zu nitrosen Gasen dar, die dann aus der Lösung abdampfen. Wichtige Anforderung an alle Varianten ist die Vermeidung von in der Uranlösung verbleibenden zusätzlichen Chemikalien, damit die anschließenden Gelierungsreaktionen nicht beeinflusst werden.

### 4.2.1 Möglichkeiten zur chemischen Denitrierung von Uranylnitratlösungen

In Anlehnung an Arbeiten von Kelm et al., Halaszovich et al. sowie Bray et al. [79, 83, 84] wurden Möglichkeiten zur chemischen Denitrierung von Uranylnitratlösungen untersucht. Ein gemeinsames Merkmal ist jeweils die Reduktion des vorhandenen Nitrats zu Stickoxiden durch Ameisensäure, Formaldehyd oder Zucker. Am Beispiel von Ameisensäure ist der Reaktionspfad in Gleichung 4.2 dargestellt.



In Abhängigkeit von Stöchiometrie und Konzentration können die Produkte sowie der Umsatz und somit der Denitrierungsgrad stark variieren. Ebenfalls ist eine gewisse Mindestmenge an Reduktionsmittel zum Starten der Reaktion erforderlich. Da es sich um einen exothermen Prozess handelt, ist eine Kontrolle der Temperatur ebenfalls wichtig um beispielsweise unerwünschte Fällungen aus der Uranylnitratlösung durch zu starke Aufheizung zu verhindern.

In Vorversuchen erwies sich die Denitrierung mit Ameisensäure als vielversprechend. Daher wurde eine Versuchsreihe zur Abhängigkeit des Denitrierungsgrades von Salpetersäure von der zugesetzten Ameisensäuremenge pro Nitrat durchgeführt. In Abbildung 4.19 sind die Ergebnisse dargestellt.

Zu erkennen ist, dass erst ab einem Ameisensäure-Salpetersäure Verhältnis von 0,75



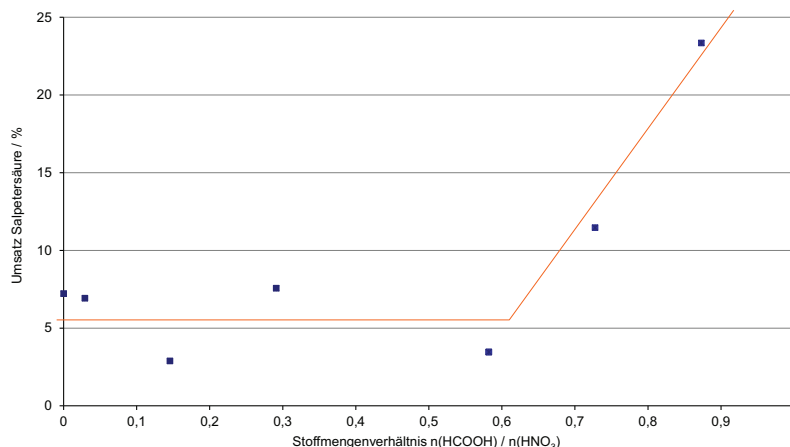


Abbildung 4.19: Abhängigkeit des Salpetersäureumsatzes vom Verhältnis zwischen Ameisensäure und Salpetersäure.

ein deutlicher Stoffumsatz stattfindet. Bei weiterer Steigerung des Verhältnisses können 22 % Salpetersäure umgesetzt werden. Titrations der denitrierten Lösungen zeigten allerdings eine erhöhte Säurestärke gegenüber den Ausgangslösungen. Dies wird durch verbliebene Ameisensäure hervorgerufen, die durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  Zugabe und Erwärmung zerstört werden muss. Eine erneute Säurestärkebestimmung danach liefert die bereits genannten wahren Werte. Eine Anwendung für Uranlösungen kann jedoch nicht in der gleichen Art und Weise erfolgen, da sich beim Verkochen von Uranlösungen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  feste Uranperoxide bilden können [85].

Auf Grund der Verfügbarkeit anderer, einfacherer und besser kontrollierbarer Verfahren wurden die Untersuchungen über chemische Denitrierung im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter fortgeführt.

#### 4.2.2 Herstellung durch die Extraktion von Salpetersäure aus einer Uranylнитratlösung

Es ist bekannt, dass aliphatische Amine die Fähigkeit zur Extraktion von Nitrat in Form von Salpetersäure besitzen [49, 86]. In Anlehnung an die Literatur [87], in der diese Extraktionsmittel erwähnt werden, wurde die Einsatzmöglichkeit von Octadecylamin sowie des kommerziell erhältlichen Primene JM-T zur extraktiven Denitrierung von Gelierungslösungen untersucht. Die zugehörigen Strukturformeln der Amine

sind in Abbildung 4.20 gezeigt. Das aliphatische Amin Octadecylamin hat die Summenformel  $C_{18}H_{39}N$ . Nach Schmid et al. [88] entsprechen beim Primene JM-T die tertiären Alkylgruppen  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  insgesamt einer Anzahl von 18-24 Kohlenstoffatomen. Die aliphatischen Reste der Moleküle ermöglichen deren Löslichkeit in organischen Medien.

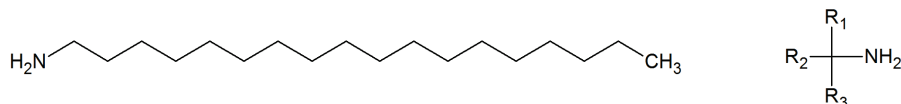
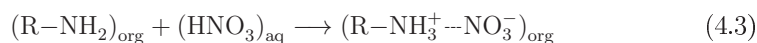


Abbildung 4.20: Octadecylamin (links) und Primene JM-T (rechts,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3 \triangleq C_{18-24}$ ),  $M = 297$  g/mol.

Allgemein kann eine Nitrat- oder Salpetersäureextraktion mit Aminen nach der Reaktionsgleichung 4.3 beschrieben werden.



Ein Amin bildet ein quartäres Ammoniumsalz mit Nitrat als Anion. Der organische Rest  $R$  sorgt für die Löslichkeit im organischen Medium.

Da Octadecylamin zuerst in Lösung gebracht werden muss, wurden entsprechende Löslichkeitsversuche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Es ergaben sich Löslichkeiten für Octadecylamin von nahezu 0,3 mol/L in Chloroform, während in den anderen untersuchten Lösungsmittel nur Löslichkeiten von maximal 0,1 mol/L erreicht wurde. Das System 0,1 mol/L Octadecylamin in Chloroform wurde daher für Extraktionstests verwendet.

Tabelle 4.3: Löslichkeit von Octadecylamin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	[Octadecylamin] / mol/L
TPH*	< 0,01
Cyclohexan	< 0,05
Nitrobenzol	< 0,1
Octanol	< 0,1
Petroleumbenzin	< 0,1
Dodecan	0,1
Chloroform	< 0,3

\*: Total petroleum hydrocarbon; Lösungsmittel bestehend aus verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einer mittleren Kettenlänge von zwölf C-Atomen (TPH)

Als wässrige Phase kamen für erste inaktive Versuche Salpetersäure- und Neodymnitratlösungen zum Einsatz. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. In allen durchgeführten Versuchen bildete sich nach einer ersten Durchmischung der

Tabelle 4.4: Versuche zur Nitratrextraktion mit 0,1 mol/L Octadecylamin in Chloroform,  $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}}$ , Kontaktierungszeit: 10 min.

Nr.	wässrige Phase	Beobachtung
1	$\text{HNO}_3$ 1 mol/L	weißer Niederschlag
2	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg 0,33 mol/L	weißer Niederschlag
3	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg 0,08 mol/L / $\text{HNO}_3$ 0,25 mol/L	weißer Niederschlag

wässrigen und organischen Phase ein weißer Niederschlag, der sich auch im weiteren Verlauf nicht mehr löste. In einem weiteren Test wurde Wasser mit dem gleichen Extraktionsgemisch kontaktiert, woraufhin sich das gleiche Verhalten zeigte. Es ist anzunehmen, dass sich sofort das in der organischen Phase deutlich schlechter lösliche quartäre Ammoniumsalz des Octadecylamins bildet. Auch durch eine Variation des Lösungsmittels, Dodecan an Stelle von Chloroform, erfolgte keine Veränderung. Im Rahmen dieser Arbeit erwies sich Octadecylamin daher als ungeeignetes Extraktionsmittel für Nitrat und Salpetersäure.

Mit dem bereits in flüssiger Form vorliegenden Primene JM-T wurde in Anlehnung an die Literatur [88] in einem 75 % Xylol / 25 % Dodecan Gemisch eine 0,25 molare Lösung hergestellt. In ersten Versuchen, analog zu denen in Tabelle 4.4, blieben organische wie wässrige Phase homogen und es zeigte sich keine Niederschlagsbildung. Daher wurde eine Versuchsreihe mit Primene JM-T und 75 % Xylol / 25 % Dodecan als Lösungsmittel und Uranylinitrat als wässrige Phase durchgeführt. Die Versuchsparmeter und Beobachtungen sind in Tabelle 4.5 festgehalten.

In den Versuchen 1 und 2 zeigt sich keine messbare Nitratrextraktion. In Versuch 3 wurde vermutlich zu viel Nitrat in Form von Salpetersäure extrahiert, was zur Hydrolyse und Fällung des Uran(VI) führte (vgl. Abschnitt 2.2.2). Wird, wie in Versuch 4, das Extraktionsmittel auf 1,8 mol/L verdünnt, so ist eine Nitratrextraktion möglich, allerdings wurden auch 1,4 % Uran in die organische Phase mitextrahiert.

Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit von Primene JM-T zur Nitrat- beziehungsweise Salpetersäureextraktion, sowie zur Klärung des Reaktionsmechanismus wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt. Als Lösungsmittel für Primene JM-T wurde an Stelle des 75 % Xylol / 25 % Dodecan Gemisches TPH verwendet. In Vorversuchen

Tabelle 4.5: Versuche zur Nitratextraktion mit Primene JM-T (Primene) in 75 % Xylol / 25 % Dodecan (LSM),  $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}}$ , wässrige Phase: 2,1 mol/L Uranylnitrat.

Nr.	organische Phase	Anteil $\text{NO}_3^-$ in organischer Phase	Bemerkungen
1	0,25 mol/L Primene in LSM	-	kein Niederschlag, 2 min kontaktiert
2	0,25 mol/L Primene in LSM	-	kein Niederschlag, 60 min kontaktiert
3	Primene 100 %	-*	nach kurzem Schütteln fällt ein gelber Feststoff aus
4	1,8 mol/L Primene in LSM 1:1	5,4 %	kein Niederschlag, 60 min kontaktiert, 1,4 % Uran in org. Phase

\*: Nicht messbar, da sich ein Feststoff gebildet hat

wurde eine Löslichkeit von Primene JM-T in TPH von mehr als 1 mol/L festgestellt. Als wässrige Phase wurde eine 2,1 molare Uranylnitratlösung verwendet. In Tabelle 4.6 sind die Extraktionsversuche aufgeführt.

Das Volumen der wässrigen Phase war bei allen Versuchen konstant, während das Volumen der organischen Phase und somit die Stoffmenge des Primene JM-Ts sukzessive erhöht wurde. Bei allen Versuchen blieben beide Phasen nach der Kontaktierung homogen. Die Menge des extrahierten Nitrates steigt mit der Menge des eingesetzten Extraktionsmittels. Durch die Extraktion von Salpetersäure steigt der pH-Wert der wässrigen Phase in gleicher Abhängigkeit. In Abbildung 4.21 sind die Zusammenhänge grafisch dargestellt.

Tabelle 4.6: Versuche zur Nitratextraktion mit 1 mol/L Primene JM-T in TPH als organische und 2,1 mol/L Uranylnitratlösung als wässrige Phase,  $V_{\text{aq}} = 1 \text{ mL}$ , Kontaktierungszeit: 60 min.

Nr.	$\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}$	$\frac{n(\text{Primene})_{\text{org}}}{n(\text{NO}_3^-)_{\text{gesamt}}}$	$\frac{n(\text{NO}_3^-)_{\text{org}}}{n(\text{Primene})_{\text{org}}}$	pH <sub>aq</sub>	$\frac{[\text{NO}_3^-]_{\text{aq}}}{[U]}$	$n(\text{NO}_3^-)_{\text{org}} / \text{mmol}$
0*	0	0	0	0,39	2	0
1	1	0,24	0,77	1,8	1,64	0,77
2	1,3	0,31	0,66	1,9	1,60	0,86
3	1,5	0,35	0,71	2,1	1,51	1,06
4	1,7	0,39	0,80	2,2	1,38	1,36

\*: Stammlösung (2,1 mol/L Uranylnitratlösung)

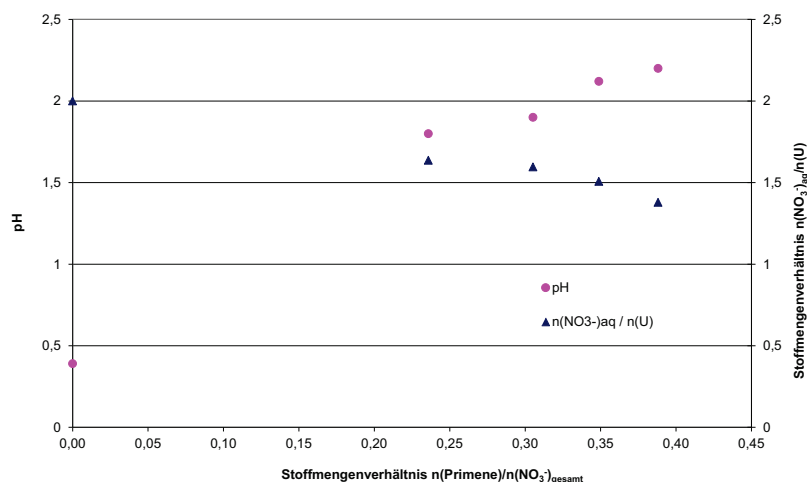
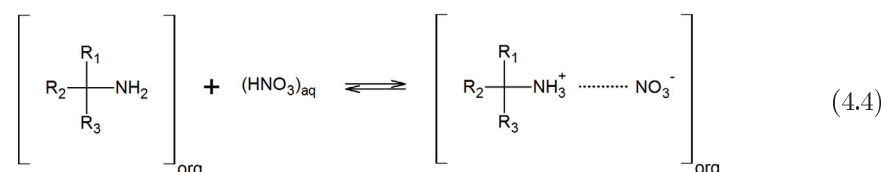


Abbildung 4.21: Abhängigkeit des pH-Wertes und des Nitrat / Uran Verhältnisses nach der Extraktion in Abhängigkeit der eingesetzten Primene JM-T Menge.  $[\text{U}] = 2,1 \text{ mol/L}$ .

Es lässt sich erkennen, dass durch diese Art der Extraktion der pH-Wert und das Nitrat - Uran Verhältnis einer Uranylinitratlösung, wie es für einen Gelierungsprozess vorteilhaft ist, wie gewünscht eingestellt werden kann. Die relative Darstellung auf der x-Achse erlaubt eine einfache Übertragung der Parameter auf Systeme mit anderer Nitrat-Ausgangskonzentration.

Das Verhältnis von Nitrat und Primene JM-T in der organischen Phase nach der Extraktion zeigt keine direkte Abhängigkeit von der eingesetzten Primene JM-T Menge im Verhältnis zur gesamten Nitratmenge. Dies ist in Abbildung 4.22 veranschaulicht. Da circa 0,75 Nitrationen pro Molekül Primene JM-T vorhanden sind, legt dies einen 1:1 Extraktionsmechanismus nahe, wie er in Reaktionsgleichung 4.4 dargestellt ist.



Daher kann für die Herstellung von unterschiedlich stark denitrierten Uranylinitratlösungen ein einfaches Verfahren angewendet werden, bei dem eine Effizienz der Extraktion von 73 % (vgl. Tabelle 4.6, Mittelwert der Extraktionseffizienzen  $\frac{n(\text{NO}_3^-)_{\text{org}}}{n(\text{Primene})}$ ),

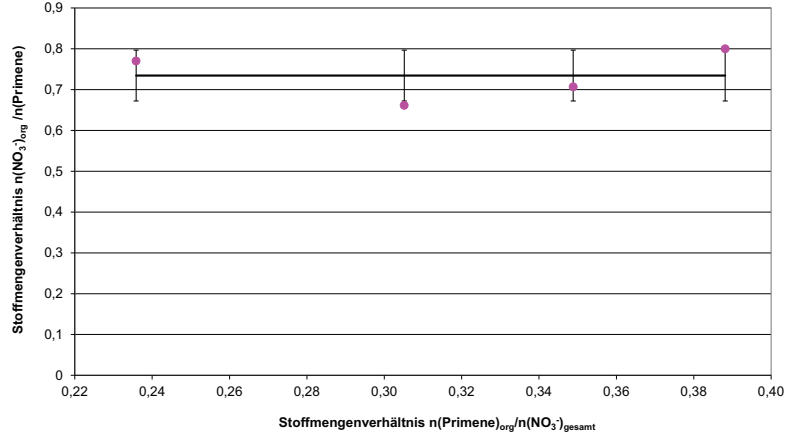


Abbildung 4.22: Abhängigkeit des Nitrat / Primene JM-T Verhältnisses in der organischen Phase von der eingesetzten Menge Primene JM-T pro Gesamtnitrat.  $[U] = 2,1 \text{ mol/L}$ , Fehlerbalken entsprechen  $1\sigma$ .

sowie der beschriebene Mechanismus zu Grunde gelegt wird. Die einzusetzende Menge an Primene JM-T lässt sich dann unter Annahme einer linearen Korrelation mittels empirisch ermittelter Zusammenhänge berechnen.

Es gilt nach 4.4 und unter Berücksichtigung der Effizienz der Extraktion:

$$n(\text{Primene}) = \frac{n(\text{Nitrat})_{\text{org}}}{0,73} \quad (4.5)$$

Die gesamte Nitratmenge in einer Uranylinitratlösung mit der Konzentration  $[UN]$  und einem Volumen  $V_{UN}$  berechnet sich auf Grund der Stöchiometrie nach:

$$n(\text{Nitrat})_{\text{gesamt}} = V_{UN} \cdot [UN] \cdot 2 \quad (4.6)$$

Nach der Extraktion gilt im Sinne des Gesetzes von der Erhaltung der Masse für die Nitratmenge in der wässrigen (aq) und organischen (org) Phase:

$$n(\text{Nitrat})_{\text{gesamt}} = n(\text{Nitrat})_{\text{aq}} + n(\text{Nitrat})_{\text{org}} \quad (4.7)$$

Es ergibt sich für das gewünschte Verhältnis  $R$ , Nitrat zu Uran in der wässrigen Phase, das benötigte Volumen an organischer, Primene JM-T in der Konzentration

[*Primene*] enthaltender Phase  $V_{org}$ :

$$V_{org} = \frac{(V_{aq} \cdot [UN] \cdot 2)(1 - \frac{R}{2})}{0,73 \cdot [Primene]} \quad (4.8)$$

Es berechnet sich beispielsweise für  $V_{org}$  für ein gewünschtes  $R$  von 1,5 ein Wert von 1,43 mL organischer Phase bei einer Primene JM-T Konzentration von 1 mol/L und einem Volumen der Uranylinitratlösung von 1 mL. Verglichen mit dem aus gemessenen Daten errechneten Wert aus Tabelle 4.6 von 1,5 mL ergibt sich unter Berücksichtigung der Standardabweichung ( $1\sigma$ , vgl. Abbildung 4.22) eine gute Übereinstimmung. Zur Herstellung von denitrierten Stammlösungen für Gelierungsexperimente wurden die erforderlichen Einsatzmengen anhand von Gleichung 4.8 errechnet.

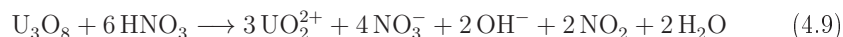
### 4.2.3 Herstellung durch die Auflösung von $U_3O_8$ in konzentrierter Salpetersäure

Eingesetzt wurde  $U_3O_8$  Pulver und konzentrierte Salpetersäure (65 %) in einem Verhältnis von Säure zu Uran von 1,7 in Anlehnung an die Arbeiten von Collins et al. [67]. Die Zugabe der Salpetersäure zur Auflösung des  $U_3O_8$  Pulvers erfolgte innerhalb von 30 Minuten. In Tabelle 4.7 sind die berechneten und experimentellen Daten gegenüber gestellt.

Tabelle 4.7: Charakterisierung der Produktlösung nach Auflösung von  $U_3O_8$  in Salpetersäure

	berechnet	gemessen
$[H^+] / \text{mol/L}$	0	2,36
$[U] / \text{mol/L}$	3,36	2,94
$[NO_3^-] / \text{mol/L}$	5,71	5,71
$[NO_3^-] / [U]$	1,70	1,94

Es ist eine nicht erwartete Abweichung der gemessenen Werte von den berechneten zu erkennen. Anstelle von einer erwarteten Urankonzentration von 3,36 mol/L ergaben sich nur 2,94 mol/L. Daraus resultiert auch eine verbliebene Säurestärke von 2,36 mol/L. Nach Reaktionsgleichung 4.9 beträgt das zum stöchiometrischen notwendige Verhältnis Salpetersäure zu Uran 2. Daher ist die berechnete Säurestärke nach Auflösung in der Theorie Null (vgl. Tabelle 4.7).



Die gemessenen Werte ergeben sich durch eine nicht vollständige Auflösung des  $\text{U}_3\text{O}_8$ , was auch durch einen festen Bodensatz angezeigt wurde. Möglich ist ebenfalls ein verunreinigtes Edukt, womit von falschen Stoffmengenverhältnissen ausgegangen worden wäre. Somit entsprach die eingesetzte Menge an Salpetersäure nicht mehr der Stöchiometrie nach Gleichung 4.9, was zu einer hohen Säurestärke in der resultierenden Lösung führt.

Trotz einer hohen Urankonzentration von 2,94 mol/L machte die verbliebene Salpetersäure einen Einsatz der Lösung zu Gelierungsversuchen unmöglich, da die zuzugebende Menge an HMTA zum Erreichen des zur Hydrolyse notwendigen pH-Wertes unverhältnismäßig hoch wäre. Dies würde auf Grund der starken Volumenzunahme der Präkursorlösung durch Zugabe von HMTA zu einer zu geringen Urankonzentration führen.

#### **4.2.4 Herstellung durch die Auflösung von $\text{UO}_3$ in einer Uranylnitratlösung**

Alternativ zur Auflösung von  $\text{U}_3\text{O}_8$  in Salpetersäure wurden Versuche zur Auflösung der nitratfreien Uran(VI) Spezies  $\text{UO}_3$  in einer 2,1 molaren Uranylnitratlösung durchgeführt. Hierfür wurde zuerst  $\text{UO}_3$  wie in Abschnitt 3.4 beschrieben hergestellt und über eine XRD Messung charakterisiert. In Abbildung 4.23 ist exemplarisch das Diffraktogramm des  $\text{UO}_3$ , erhalten nach der thermischen Behandlung, dargestellt.

Die gemessenen Reflexe stimmen mit den Referenzdaten (Eintrag 00-071-2124 der PDF-2 Datenbank (ICDD)) überein. Die Reflexbreiten lassen auf einen geringen Kristallinitätsgrad der Probe schließen, was im Sinne einer späteren Auflösung in Uranylnitratlösung vorteilhaft ist. Obige Parameter eignen sich somit gut zur Darstellung von  $\text{UO}_3$  und können für weitere Synthesen unverändert übernommen werden.

Zur Untersuchung des Auflösungsverhaltens von  $\text{UO}_3$  wurde dieses schrittweise zu einer Uranylnitratlösung gegeben. Nach jeder Zugabe wurden Urankonzentration und pH Wert gemessen. Tabelle 4.8 zeigt die Einsatzmengen. Die  $\text{UO}_3$  Gesamtmenge wurde auf Grund von Erfahrungswerten abgeschätzt. Das Anfangsvolumen der Uranylnitratlösung betrug 4,5 mL.

Unter Rühren und bei Temperaturerhöhung auf 50 °C ging der  $\text{UO}_3$  Anteil des Feststoffs nach jeder Zugabe jeweils innerhalb von 12 Stunden in Lösung. Zurück blieb ein schwarzer Bodensatz, vermutlich  $\text{U}_3\text{O}_8$ , das zu einem geringen Anteil bei der  $\text{UO}_3$  Synthese entstanden ist (vgl. auch Abschnitt 2.5.1).



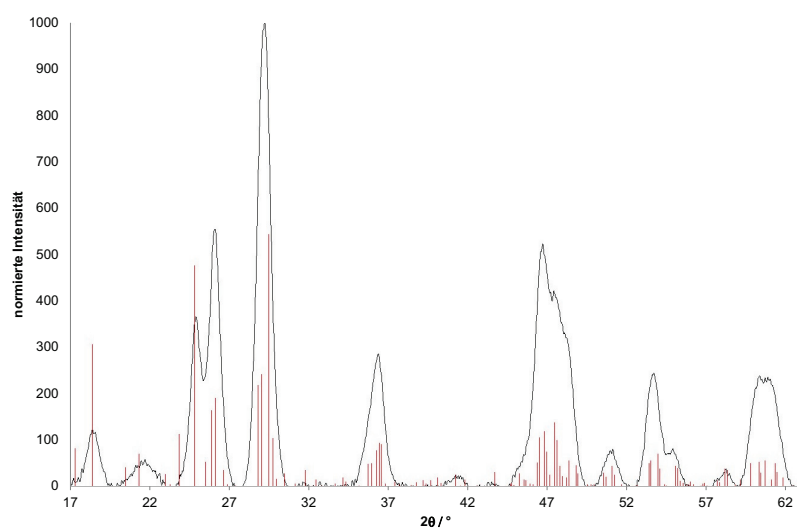


Abbildung 4.23: Diffraktogramm von  $\text{UO}_3$  nach thermischer Behandlung bei 430 °C, unterlegt mit Referenzreflexen für  $\text{UO}_3$  (rot, Eintrag 00-071-2124 der PDF-2 Datenbank (ICDD)).

Tabelle 4.8: Mengen für die portionsweise Auflösung von  $\text{UO}_3$  in einer 2,1 molaren Uranylnitratlösung

Nr.	$m(\text{UO}_3) / \text{mg}$	$n(\text{UO}_3) / \text{mol}$
1	343	0,684
2	368	0,734
3	369	0,634
4	355	0,707
5	269	0,535

Die während des Versuchs gemessenen Werte sind in Abbildung 4.24 grafisch, normalisiert auf den ursprünglichen pH-Wert und die Konzentration der Uranylnitratlösung dargestellt.

Der erwartete Zusammenhang zwischen Erhöhung der Urankonzentration und Verringerung der Säurestärke bestätigt sich. Nach jeder  $\text{UO}_3$  Zugabe steigt der pH-Wert der Lösung deutlich an. Die Auflösung verläuft nach Reaktionsgleichung 4.10.



Die Urankonzentration nach Auflösung der letzten  $\text{UO}_3$  Portion beträgt 2,89 mol/L, der pH Wert 1,89. Unter der Annahme, dass sich die komplette zugegebene Stoff-

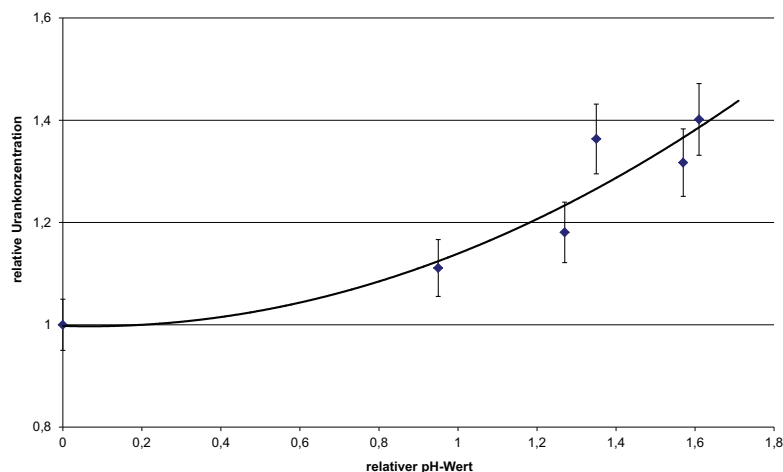


Abbildung 4.24: Darstellung der relativen Urankonzentration ( $\frac{[U]}{[U]_0}$ ) über den relativen pH Wert ( $pH_0 - pH$ ) bei portionsweiser Auflösung von  $UO_3$  in einer 2,1 molaren Uranylнитratlösung mit  $pH = 0,28$ , Fehlerbalken entsprechen der abgeschätzten Messungenauigkeit.

menge an Uran in der Lösung befindet, muss eine Abnahme des Volumens durch die Erwärmung der Lösung während der  $UO_3$  Auflösung stattgefunden haben. Mit einer Gesamtstoffmenge von 12,84 mmol beträgt das berechnete Volumen bei der gemessenen Konzentration 4,38 mL bei einem Verhältnis  $[NO_3^-]/[U] = 1,42$ .

Die Parameter der so hergestellten ADUN Lösung entsprechen den in der Literatur für interne Gelierung beschriebenen [62, 67]. Die dort beschriebene und ebenfalls in dieser Arbeit getestete Synthese unter Auflösung von  $U_3O_8$  in Salpetersäure (vgl. 4.2.3) erscheint jedoch aufwändiger und schwerer kontrollierbar in Bezug auf die finalen Parameter der ADUN Lösung. Auch konnte in dieser Arbeit in dieser Art und Weise keine ADUN Lösung hergestellt werden.

Die Auflösung von  $UO_3$  in einer Uranylнитratlösung ermöglicht zuverlässig und einfach das Einstellen einer gewünschten Urankonzentration mit korrespondierendem Nitrat-Uranverhältnis. Daher wurde diese Synthesevariante neben der extraktiven Denitrierung für die weiteren Versuche in dieser Arbeit verwendet.

### 4.3 Bestrahlung von Harnstoff- und HMTA-Lösungen

Um Aussagen über die Stabilität von Harnstoff und HMTA in Lösung im Strahlenfeld zu erhalten, wurden Bestrahlungsversuche mit  $\gamma$ -Strahlung bis zu einer deutlich über der unter realistischen Bedingungen erwarteten Dosis von circa 1 Megagray (MGy) (vgl. Berthon et al. [89]) durchgeführt. Verschiedene Harnstoff- und HMTA-Lösungen wurden bestrahlt. Die Details sind Tabelle 4.9 zu entnehmen.

Tabelle 4.9: Bestrahlungsproben und kumulierte Dosen.

Nr.	Probenbeschreibung	Dosis / kGy	Bestrahlungsdauer
1	Harnstofflösung, 2.8 mol/L	9,1	30 min
2	HMTA-Lösung, 2.8 mol/L	9,1	30 min
3	HMTA-Harnstofflösung, 2.8 mol/L	9,1	30 min
4	Harnstofflösung, 2.8 mol/L	9,1	5 h
5	HMTA-Lösung, 2.8 mol/L	91	5 h
6	HMTA-Harnstofflösung, 2.8 mol/L	91	5 h
7	Harnstofflösung, 2.8 mol/L	910	50 h
8	HMTA-Lösung, 2.8 mol/L	910	50 h
9	HMTA-Harnstofflösung, 2.8 mol/L	910	50 h

Die so bestrahlten Lösungen wurden auf Radiolyseeinwirkungen untersucht. Einen ersten Anhaltspunkt lieferte ein infrarotspektrometrischer Vergleich zwischen einer unbestrahlten 2,8 molaren HMTA-Harnstofflösung mit Probe Nr. 9 (vgl. Tabelle 4.9). In Abbildung 4.25 ist zu erkennen, dass sich beide Spektren nicht voneinander unterscheiden. Qualitativ bedeutet dies, dass von den ursprünglichen Chemikalien, wenn überhaupt, nur ein kleiner, mit dieser Methode nicht detektierbarer Teil durch Radiolyse zerstört worden ist.

Die Absorptionsbanden beider Spektren passen zu den bekannten Daten aus der Literatur. Sie ergeben sich aus einer Kombination der Einzelspektren von Harnstoff und HMTA. In Tabelle 4.10 sind die Wellenzahlen der Absorptionsbanden von Probe Nr. 9 im Vergleich zur Literatur dargestellt.

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Bis auf vier Banden des HMTA mit schwacher bis sehr schwacher Intensität bei 509, 668, 1053 und  $1466\text{ cm}^{-1}$  lassen sich alle gemessenen Absorptionen mit den Angaben der Literatur korrelieren [90,91]. Da dies selbst bei Probe Nr. 9, die mit 910 kGy bestrahlt wurde, möglich ist, ergeben sich weitere Hinweise auf eine hohe Radiolysestabilität beider

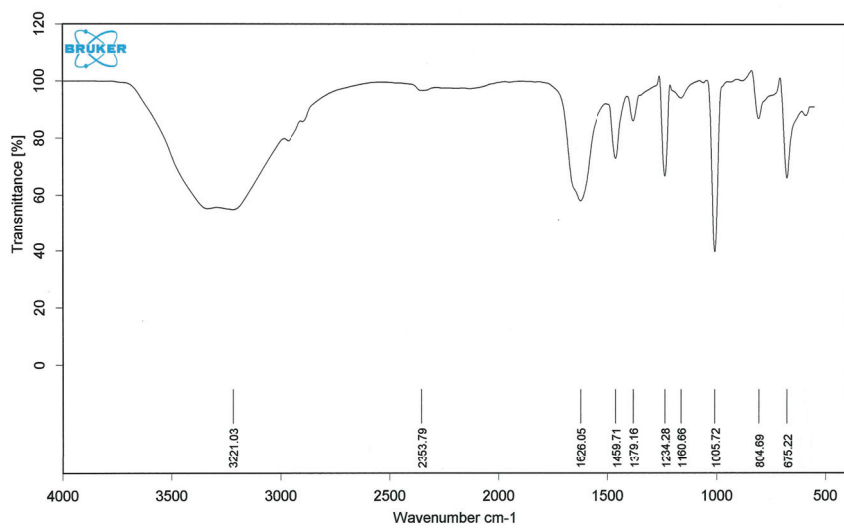
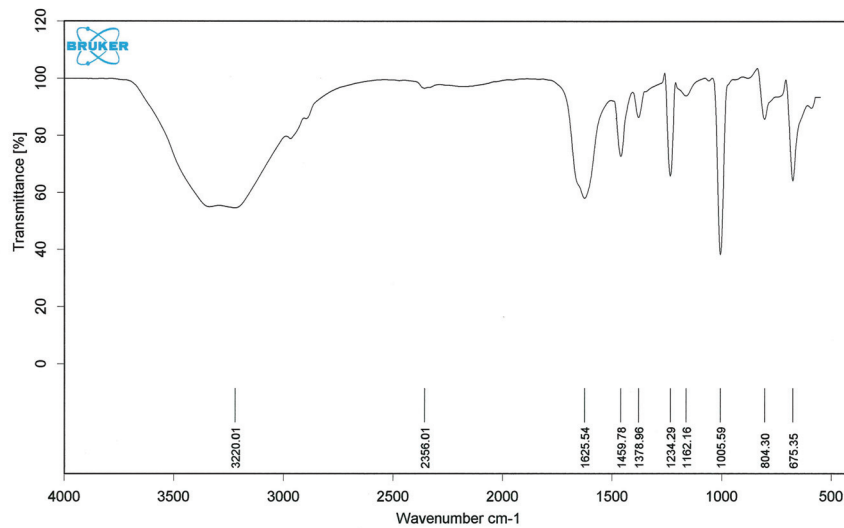


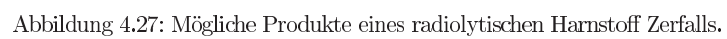
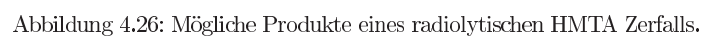
Abbildung 4.25: IR-Spektrum einer HMTA-Harnstofflösung unbestrahlt (oben) und nach einer Strahlendosis von 910 kGy (unten).

Tabelle 4.10: Wellenzahlen der IR Absorptionsbanden von Probe Nr. 9 (vgl. Tabelle 4.9) im Vergleich zu Literaturwerten. Bereich: 500 - 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Probe Nr. 9	Harnstoff [90]	HMTA [91]
-	-	509
588	-	-
-	-	668
675	-	690
805	-	809
1006	-	1013
-	-	1053
1160	1160	-
1234	-	1240
1379	-	1380
-	-	1445
1460	1463	1466
1626	1629	-

Chemikalien.

Zur genaueren Untersuchung wurden die mit 910 kGy bestrahlten Proben mit empfindlicheren Messgeräten analysiert. Hierbei wurden Reaktionsmechanismen wie in Abbildungen 4.26 und 4.27 gezeigt angenommen. Die Illustrationen zeigen eine Auswahl an möglichen Radiolyseprodukten, beschrieben durch die Literatur [92] oder abgeleitet durch Annahme von Radikalbildung, radiolytische Bindungsspaltung und Oxidations oder Reduktionsreaktionen. Da bei Radiolyse ebenfalls mit hochreaktiven Radikalspezies zu rechnen ist, ist eine Derivatisierung der angegebenen Produkte ebenfalls möglich. Zusätzlich ist es vorstellbar, dass bei der Radiolyse des Harnstoffs aromatische Verbindungen wie Cyanursäure oder das korrespondierende Säureamid (Melamin) entstehen [93]. Diese Reaktionen laufen normalerweise erst bei Temperaturen von 200 - 300 °C ab, jedoch könnte auch durch Bestrahlung genügend Energie in die Lösung eingebracht werden um diese Verbindungen bei Raumtemperatur entstehen zu lassen. Nach der Bestrahlung, selbst mit 910 kGy, konnten in den Proben keine neuen, auf Radiolyse hindeutenden Verbindungen nachgewiesen werden. Es stellte sich heraus, dass sich lediglich die Konzentrationen von Ameisensäure und Essigsäure, die als Verunreinigungen auch schon in den Stammlösungen vorhanden waren, verändert hatten. Für bestrahlte HMTA Proben erhöhte sich der Essigsäuregehalt im Vergleich zur Ausgangslösung deutlich, die Konzentration der Ameisensäure nahm geringfügig ab. In Harnstoffproben war eine leichte Erhöhung der Essigsäurekonzentration fest-



zustellen. Die Messwerte der Proben Nr. 7 bis 9 sind in Tabelle 4.11 gezeigt. Während die Ameisensäurekonzentration sich durch Bestrahlung bei keiner Probe signifikant verändert, ist eine durch Radiolyse induzierte Erhöhung des Essigsäuregehalts, jedoch nur in der reinen HMTA Lösung, festzustellen.

Tabelle 4.11: Formiat- und Acetatkonzentrationen von unbestrahlten und mit 910 kGy bestrahlten HMTA-Harnstofflösungen. Bestimmung durch Kapillarelektrophorese, Probennummer nach Tabelle 4.9.

Nr.	[Formiat] / $\frac{mmol}{L}$		[Acetat] $\frac{mmol}{L}$	
	unbestrahlt	bestrahlt	unbestrahlt	bestrahlt
7	-	-	0,47	0,63
8	16,82	13,7	0,56	35,61
9	16,26	20,59	0,85	0,47

Unter Annahme der Gegenwart von Methylradikalen kann es mit der vorhandenen und auch mit der Ameisensäure, die durch die in 4.26 dargestellten Mechanismen entstanden ist, zu einer radikalischen Methylierung nach Reaktionsgleichung 4.11 kommen.



In einer Lösung, die Harnstoff und HMTA enthält, entsteht kein zusätzliches Acetat. Nach der Bestrahlung ist die Konzentration sogar verringert. Es scheint daher ein stabilisierender Einfluss des Harnstoffs auf das HMTA zu existieren.

Die Konzentrationen der nachgewiesenen Radiolyseprodukte befinden sich höchstens im millimolaren Bereich. Da die Konzentrationen der an der Gelierung beteiligten Spezies jedoch im molaren Bereich liegen, ist daher ein Einfluss auf das Gelierungsverhalten nicht zu erwarten.

Da die in dieser Versuchsreihe durchgeführte Bestrahlung mit schwach ionisierender  $\gamma$ -Strahlung erfolgte, kann jedoch keine Aussage über den Einfluss von stark ionisierender Strahlung, etwa durch  $\alpha$ -Teilchen, erfolgen. Hier ist die eingetragene Energiemenge pro Volumenelement wesentlich höher, was sich qualitativ und vor allem quantitativ auf die Radiolysemechanismen und -produkte auswirkt. Ein negativer Einfluss von Nukliden mit hoher spezifischer  $\alpha$ -Aktivität wie  $^{241}\text{Am}$  auf die Stabilität von Gelierungslösungen kann daher nicht ausgeschlossen werden. Auch erfolgte die Bestrahlung nicht in Schutzgasatmosphäre, sondern an Luft. Somit kann es durch Luftsauerstoff zu Oxidationsreaktionen gekommen sein, durch die weniger stabile Radiolyseprodukte schnell zerstört wurden und daher nicht mehr nachweisbar waren.

## 4.4 Herstellung von Uran Gelen

Zunächst wurden Untersuchungen zu uranhaltigen Gelen durch interne Gelierung, orientiert an den Arbeiten von Vaidya et al. [80] sowie Collins et al. [62], durchgeführt. Hierzu wurden in zwei Versuchen uranhaltige Gele hergestellt, wie in Abschnitt 3.6.1 beschrieben. Für diese Versuche wurde jedoch normale Uranylнитratlösung und keine ADUN eingesetzt. In Tabelle 4.12 sind die Versuchsparameter sowie Beobachtungen aufgeführt. Während in Versuch 1 keine integeren Gel-Kerne erhalten werden konnten, lieferte Versuch 2 Produkte, die zwar den Waschprozess zum Teil überstanden, aber durch die anschließende Trocknung an Luft zerfielen. In Abbildung 4.28 sind die Gel-Kerne aus Versuch 2 nach der Trocknung dargestellt.

Tabelle 4.12: Versuche zur internen Gelierung nach Collins & Vaidya [62, 80]  $[U]_0 = 2,1 \text{ mol/L}$ ;  $[HMTA] = [\text{Harnstoff}] = 3,15 \text{ mol/L}$ ;  $R = [\text{Harnstoff}, HMTA]/[U]$ .

Nr.	$[U]_{\text{eff}} / \text{mol/L}$	R	Beobachtung
1	0,85	2,2	Gel-Kerne sind sehr weich und kleben zusammen, Zerfall während des Waschens
2	0,93	1,9	Kerne bleiben während des Waschens zum Teil intakt, Rissbildung während der Trocknung an Luft

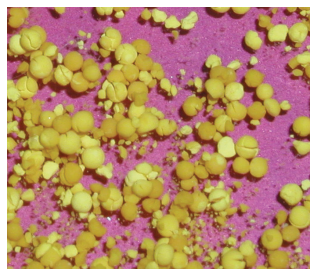


Abbildung 4.28: An Luft getrocknete Gel-Kerne aus Versuch 2 (vgl. Tabelle 4.12).

Die in Tabelle 4.12 angegebenen effektiven Urankonzentrationen in der Präkursorlösung sind für interne Gelierungsprozesse sehr gering. In der Literatur [62, 67, 80] werden effektive Urankonzentrationen von bis zu  $1,5 \text{ mol/L}$  genannt. Da sich bei den



durchgeführten Versuchen alle Stammlösungen an der Löslichkeitsgrenze befanden, muss die Konzentration der beteiligten Spezies in anderer Weise als durch weitere Chemikalienzugabe erhöht werden. Alternativ können die HMTA- und Harnstoffmengen weiter verringert werden, um den Verdünnungseffekt so gering wie möglich zu halten. Voraussetzung hierfür ist allerdings eine geringere Säurestärke der Uranylnitratlösung, damit dennoch eine Gelierung stattfinden kann.

In diesem Sinne wurden Versuche in Anlehnung an die Arbeiten von Förthmann et al. [60] durchgeführt. Wesentliches Merkmal ist die Zugabe von Harnstoff und HMTA als Feststoff, um eine Verdünnung der Präkursorlösung möglichst gering zu halten. Auch wurden keine äquimolaren Mengen von Harnstoff und HMTA verwendet, da sich herausstellte, dass Harnstoff auch in geringeren Mengenanteilen als das HMTA seine stabilisierende und gelierungsfördernde Funktion erfüllen kann.

Eingesetzt wurden eine 2,1 molare Uranylnitratlösung und Stoffmengenverhältnisse von 2 Mol Harnstoff pro Mol Uran sowie 2,3 Mol HMTA pro Mol Uran. Die Gelierung wurde wie in Abschnitt 3.6.1 beschrieben durchgeführt.

Während ihres Weges durch die Gelierungssäule veränderten die Kerne ihre Farbe von gelb nach orange. Diese Farbe blieb auch nach den Waschschritten erhalten. Die frisch hergestellten und gewaschenen Gel-Kerne sind in Abbildung 4.29 dargestellt.

Die Kerne waren transluzent und wurden erst während der Trocknung lichtundurchlässig. Danach wiesen viele Kerne Risse auf. Dies ist jedoch nicht unbedingt auf eine schlechte Gelkonsistenz zurückzuführen, da bei der Trocknung eine Zellstoffunterlage verwendet wurde, die für einen ungleichmäßigen Abtransport des Wassers bei der Trocknung gesorgt haben könnte. Ebenfalls fand bei der Trocknung eine Farbveränderung der Kerne von Orange zu Gelb statt. Die getrockneten Gel-Kerne sind in Abbildung 4.30 gezeigt.

Die Trocknungszeit an Luft betrug 1 Woche, was vermutlich zu einer zu starken Austrocknung der Kerne führte.

Eine zu schnelle oder zu starke Trocknung der Gele muss auf jeden Fall vermieden werden, da hierdurch nicht nur das Gel zerstört werden kann, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit die Kerne auch ihre Integrität verlieren. Eine Denitrierung der Stammlösung, wie sie bei Verfahren mit der Zugabe von HMTA- und Harnstofflösungen zur Gelierung notwendig ist, kann unterlassen werden. Das hier untersuchte Gelierungsverfahren, angelehnt an die Arbeiten von Förthmann et al. [60], bei dem Harnstoff und HMTA in fester Form hinzugegeben werden, liefert positive Ergebnisse. Als Stammlösung kann eine gewöhnliche 2,1 molare Uranylnitratlösung verwendet



Abbildung 4.29: Uran Gel-Kerne in der Gelierungssäule (links) und nach dem Waschen (rechts).



Abbildung 4.30: An Luft getrocknete Uran Gel-Kerne.

werden. Der Einsatz von ADUN ist nicht notwendig.

## 4.5 Herstellung von Uran-Neodym Gelen

Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus Abschnitt 4.4 wurden Gel-Kerne, bestehend aus 90 % Uran und 10 % Neodym hergestellt. Neodym dient als inaktives Simulat für die minoren Actinoiden, im Speziellen Americium. Tabelle 4.13 zeigt die Herstellungsparameter und Beobachtungen.

Wie bereits bei den Versuchen mit reinen Uranylнитratlösungen festgestellt (vgl. Abschnitt 4.4), ließen sich auch aus Stammlösungen mit Stoffmengenanteilen von 90 % Uran und 10 % Neodym integere Gel-Kerne herstellen. Eine Denitrierung oder Vorneutralisation der Stammlösungen war nicht notwendig, da auch hier Harnstoff und HMTA in fester Form zugegeben wurden. In Tabelle 4.13 lässt sich anhand der Beobachtungen die Abhängigkeit der Gel-Qualität vom Verhältnis  $[HMTA]/[Metallionen]$  erkennen. Bei allen Versuchen konnten integere Kerne nach den Waschschritten erhalten werden. Eine Analyse der Waschlösungen ergab kumulierte Waschverluste von höchstens 0,01 % für Uran und Neodym, was zusätzlich für die Produktintegrität spricht. Allerdings zerfielen während der Trocknung an Luft die Kerne aus Versuch 3, bei deren Synthese nur 1,8 Mol HMTA pro Mol Metallionen zugegeben wurde. Diese und die Kerne aus Versuch 1 sind in Abbildung 4.31 gezeigt.

Ein höheres Verhältnis  $[HMTA]/[Metallionen]$  verbessert die Gelqualität, da durch einen höheren resultierenden pH-Wert im Gel schneller eine vollständige Hydrolyse erreicht wird. Auffällig war ebenfalls die intensivere Rotfärbung bei höherer HMTA-

Tabelle 4.13: Versuche zur internen Gelierung  $[\text{Me}]_0 = 2,28 \text{ mol/L}$  (Me: 90 % U / 10 % Nd);  $[\text{Harnstoff}]/[\text{Me}] = 1,8$ ;  $R(\text{HMTA}) = [\text{HMTA}]/[\text{Me}]$ , Trocknungszeit 2 Tage.

Nr.	$R(\text{HMTA})$	$[\text{U}]_{\text{eff}} / \text{mol/L}$	Beobachtung
1	2,5	1,19	Alle Kerne intakt, nach der Trocknung rot-orange
2	2,2	1,23	Alle Kerne intakt, nach der Trocknung orange
3	1,8	1,30	Kerne nach Waschen intakt, bei Trocknung Rissbildung

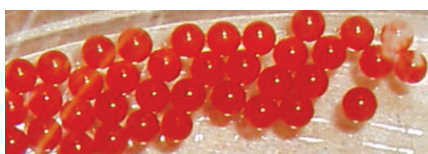


Abbildung 4.31: Fotos der U-Nd Gel-Kerne zu Versuch 1 (links) und Versuch 3 (rechts) nach Tabelle 4.13.

Menge. Dies kann auf die vermehrte Bildung von rotgefärbten Uranyl-HMTA Komplexen der Form 1:2 hinweisen (vgl. Kobets et al. [66] und Abschnitt 2.4.3). Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wurde Versuch Nr. 2 (vgl. Tabelle 4.13) zweimal mit den gleichen positiven Ergebnissen wiederholt.

Durch die Kombination der Zugabe von HMTA und Harnstoff in fester Form sowie dem Einsatz von ADUN können sich weitere Vorteile für den Gelierungsprozess ergeben. Die Urankonzentration der Präkursorlösung wird weiter erhöht und es müssen weniger Gelierungsschemikalien eingesetzt werden. Es wurde daher eine entsprechende Versuchsreihe durchgeführt, deren Parameter in Tabelle 4.14 dargestellt sind.

Zum Einsatz kam in einem Versuch eine durch extraktive Denitrierung (vgl. Abschnitte 3.4 & 4.2.2) hergestellte, sowie in den weiteren Versuchen eine durch  $\text{UO}_3$ -Auflösung (vgl. Abschnitte 3.4 & 4.2.4) hergestellte ADUN. Die gesamte Versuchsreihe konnte erfolgreich durchgeführt werden. Beim Einsatz einer durch extraktive Denitrierung hergestellten ADUN Lösung in Versuch Nr. 1, zeigte sich die Präkursorlösung, wahrscheinlich wegen eines zu hohen pH-Wertes (vergleiche Abschnitt 4.2.2), bereits vor der HMTA Zugabe instabil. Es war eine teilweise Verfestigung bereits vor dem Ein-

Tabelle 4.14: Versuche zur internen Gelierung mit denitrierter Stammlösung;  $[\text{Me}]_0 = 2,28 \text{ mol/L}$  (Me: 90 % U / 10 % Nd);  $R(\text{Harnstoff}) = [\text{Harnstoff}]/[\text{Me}]$ ;  $R(\text{HMTA}) = [\text{HMTA}]/[\text{Me}]$ ;  $R(\text{Nitrat}) = [\text{Nitrat}]/[\text{Me}]$ ; Trocknungszeit 2 Tage.

Nr.	R(Harnstoff)	R(HMTA)	$[\text{Me}]_{\text{eff}} / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	R(Nitrat)	Bemerkungen & Beobachtung
1	1,0	1,88	1,21	1,68	Gel rot-orange, teilweise Gelierung in Spritze, kleine Risse bei einigen Kernen nach Trocknung, ADUN durch extraktive Denitrierung
2	2,0	1,88	1,36	1,48	Gel rot, alle Kerne nach Trocknung intakt, ADUN durch $\text{UO}_3$ Auflösung
3	2,0	1,65	1,41	1,48	Gel rot, alle Kerne nach Trocknung intakt, ADUN durch $\text{UO}_3$ Auflösung
4	2,0	1,35	1,49	1,48	Gel rot, alle Kerne nach Trocknung intakt, ADUN durch $\text{UO}_3$ Auflösung
5	1,80	1,88	1,42	1,45	Gel rot, alle Kerne nach Trocknung intakt, ADUN durch $\text{UO}_3$ Auflösung
6	1,80	1,65	1,47	1,45	Gel rot, alle Kerne nach Trocknung intakt, ADUN durch $\text{UO}_3$ Auflösung

tropfen in die Gelierungssäule zu beobachten. Im Gegensatz hierzu führte der Einsatz von ADUN-Lösung, die durch Auflösen von  $\text{UO}_3$  in Uranylнитratlösung gewonnen wurde, zu stabileren Präkursorlösungen. In allen Waschlösungen waren weder Uran noch Neodym nachweisbar. Die Grenze des Nachweises durch die ICP-MS Messung lag bei  $10^{-8}$  mol/L. Dies zeigt, dass die Gelierung vollständig ablief und integere Produkte erhalten wurden.

Es konnte gezeigt werden, dass auch ein deutlich geringeres HMTA/Metallionen Verhältnis von 1,35 beim Einsatz von ADUN zu integeren Gel-Kernen auch nach der Trocknung führt. Dies war ohne ADUN nicht möglich gewesen. Durch die Kombination von ADUN-Lösung und Zugabe von Harnstoff und HMTA konnte die effektive Metallionenkonzentration in der Präkursorlösung im Vergleich zu vorherigen Versuchen deutlich, auf bis zu 1,49 mol/L bei 1,35 Mol HMTA pro Mol Metallionen, erhöht werden.

## 4.6 Herstellung von Uran-Plutonium Gelen

Zur Herstellung von plutoniumhaltigen, uranbasierten Gelen wurde analog der Herstellung von Uran-Neodym Gelen vorgegangen (vgl. Abschnitt 4.5). Ein Unterschied bestand in der Herstellung der Stammlösung, da Pu(III) in wässriger Lösung nicht stabil ist.

### 4.6.1 Darstellung und Charakterisierung der Uran(VI)-Plutonium(III) Stammlösungen

Es wurde, wie in Abschnitt 3.6.2 beschrieben, zuerst eine Pu(III) Lösung durch Pu(IV) Reduktion mit Hydrazin hergestellt. Die einzusetzende Menge Hydrazin wurde wie die erwartete Pu(III) Konzentration mittels der durch Vorversuche ermittelten Zusammenhänge 4.12 - 4.14 berechnet.

Die durch 4.12 dargestellte Abhängigkeit ergab sich durch eine Bestimmung der Volumina der eingesetzten Pu(IV) Lösung und der resultierenden Pu(III) Lösung in einem Vorversuch. Das Verhältnis von  $V(\text{Pu(III)})$  zu  $V(\text{Pu(IV)})$  betrug 1,3. Das höhere Volumen der Pu(III) Lösung erklärt sich durch die zugesetzte 8,04 molare Hydrazinlösung. Gleichung 4.13 ergibt sich durch die Differenz der Edukt und Produktvolumina, die das Volumen der Hydrazinlösung bezeichnet. Zusätzlich wurde die Volumenverringerung durch Verdampfung beim notwendigen Erhitzen der Lösung (6 %) mit berücksichtigt.

4.14 wird durch Umformen nach der Pu(III) Konzentration aus 4.12 erhalten.

$$V(Pu(IV)) = \frac{V(Pu(III))}{1,3} \quad (4.12)$$

$$V(Hydrazin) = \frac{V(Pu(III))}{0,94} - V(Pu(IV)) \quad (4.13)$$

$$[Pu(III)] = \frac{[Pu(IV)]}{1,3} \quad (4.14)$$

Nach Vereinigung der gewünschten Mengen Pu(III) und ADUN Lösung wurden die Anteile von Pu(III) und Pu(IV) in Lösung durch eine UV-Vis Messung bestimmt. Beispielhaft ist solch ein Spektrum in Abbildung 4.32 dargestellt.

Von 350 bis 500 nm dominieren die Absorptionsbanden des Uran(VI) das Spektrum. Ab 500 nm lassen sich die typischen Banden des Pu(III) erkennen. Da die Peaks bei 560 nm und 600 nm die gleiche Höhe aufweisen, ist von einer nahezu vollständigen Reduktion des Plutoniums auszugehen. Sollte die Absorption bei 560 nm deutlich höher als bei 600 nm liegen, müsste von einer quantitativen Menge der Präsenz von Pu(IV) ausgegangen werden.

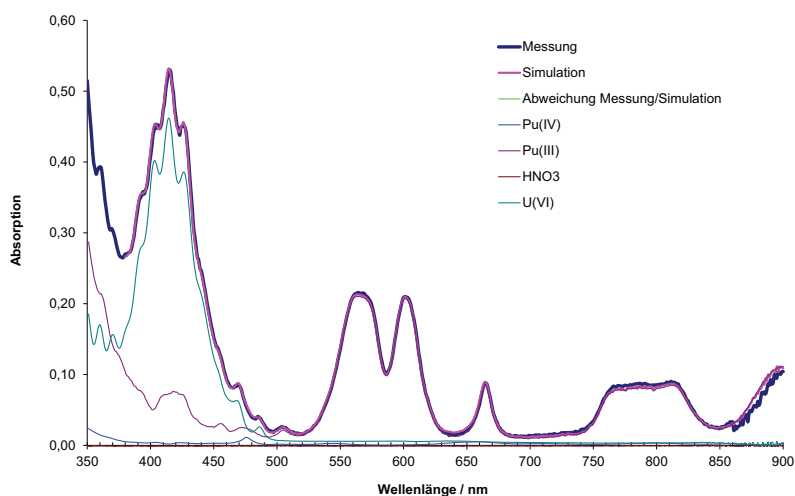


Abbildung 4.32: UV-Vis Spektrum einer 9,3 % Pu(III) / 0,3 % Pu(IV) / 90,4 % U(VI) Lösung, aufgetragen zusammen mit den entfaltenen Spektren und deren Summationskurve.

Die relevanten Parameter zu den hergestellten U(VI)-Pu(III)-Lösungen sind in Tabelle 4.15 dargestellt.

Tabelle 4.15: Parameter der hergestellten U(VI)-Pu(III)-Lösungen.  $[U]_0 = 2,89 \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 1,86$ ;  $[\text{Pu(IV)}]_0 = 2,02 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{H}]_0 = 0,79 \text{ mol/L}$

Nr.	$\frac{[\text{Pu}]}{[\text{Me}]_{\text{soll}}}$	V / mL	[Me] / mol/L	$\frac{[\text{Pu}]}{[\text{Me}]_{\text{ist}}}$	$\frac{[\text{Pu(III)}]}{[\text{Pu}]}$	pH
0	0,1	0,5	2,61	0,098	0,98	-*
1	0,1	1	2,59	0,098	0,97	1,75
2	0,05	1	2,79	0,035	0,98	1,86
3	0,2	1	2,39	0,18	0,99	1,62
4	0,2	1	2,52	0,19	0,97	-*
5	0,3	1	2,10	0,28	0,99	1,49
6	0,45	1	1,87	0,45	0,98	-*

\*: Messung wurde nicht durchgeführt.

In allen Fällen lagen die gemessenen Werte im Bereich der Erwartungswerte. Die Reduktion des Pu(III) erfolgte quantitativ mit Umsätzen zwischen 97 % und 99%. Je höher der Plutoniumanteil in der Lösung war, desto geringer wurde der pH. Dies ist durch die höhere Ausgangssäurestärke der Pu(IV) Lösung zu begründen.

#### 4.6.2 Uran-Plutonium Gelierung

Basierend auf den Lösungsansätzen aus Tabelle 4.15 wurden Uran-Plutonium Gel-Kerne hergestellt. Verfahren wurde außer für Versuch Nr. 0, in dem das Gelierungsverhalten überprüft wurde, wie in Abschnitt 3.6.2 beschrieben. Die Eigenschaften der Präkursorlösungen sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst.

Für Versuch 0 wurde ein Reagenzglas mit der gekühlten Präkursorlösung in 90 °C heißes Silikonöl getaucht und die Zeit bis zur Verfestigung mit ungefähr 26 s bestimmt. Die Harnstoff und HMTA Mengen wurden zunächst in Anlehnung an die Untersuchungen, beschrieben in den Abschnitten 4.1.3 und 4.5, gewählt. Auffällig war eine schnelle Verfärbung der Lösung bei HMTA Zugabe von grün nach braun. Dies kann an unerwünschter Oxidation des Pu(III) zurück zum Pu(IV) liegen. Auch wäre die Bildung eines gefärbten Plutonium-HMTA Komplexes möglich.

Im Anschluss an den erfolgreichen Vortest wurden Gelierungsversuche mit unterschiedlichen Uran-Plutonium Verhältnissen durchgeführt. Während Versuch Nr. 1 und 2 ohne Probleme verliefen, so erfolgte bei Versuch Nr. 3 mit einem Plutoniumanteil von 20 % eine zum Teil vorzeitige Gelierung außerhalb der Gelierungssäule. Dies ist

Tabelle 4.16: Versuche zur internen Gelierung ;  $[\text{Harnstoff}]/[\text{Me}] = 1,8$ ;  $R(\text{HMTA}) = [\text{HMTA}]/[\text{Me}]$ , Stammlösungen nach Tabelle 4.15.

Nr.	Stammlsg.	% Pu	R(HMTA)	$[\text{Me}]_{\text{eff}} / \text{mol/L}$	Beobachtung
0	0	9,8	2,2	1,37	Gelierungstest, braune Färbung , schnelle Verfestigung bei Erwärmung
1	1	9,7	2,2	1,39	Alle Kerne intakt, braune Färbung
2	2	3,5	2,2	1,38	Alle Kerne intakt, hellbraune Färbung
3	3	18	2,2	1,33	Z.T. vorzeitige Gelierung, Kerne nach Trocknung gerissen intakt, braune Färbung,
4	5	28	1,3	1,41	Alle Kerne intakt, dunkelbraune Färbung, neue Trocknungsmethode*
5	4	18	1,6	1,42	Alle Kerne intakt, braune Färbung, Wiederholung von Nr. 3, neue Trocknungsmethode*
6	6	45	1,0	1,36	Alle Kerne intakt, dunkelbraune Färbung, neue Trocknungsmethode*

\*. Die Trocknung wurde durch ein über die Kerne gestülptes Becherglas deutlich verlangsamt



auf eine relativ gesehen zu hohe HMTA-Menge zurückzuführen. Daher wurde das HMTA-Metallionenverhältnis für die weiteren Versuche deutlich verringert. Die Versuche Nr. 4-6 verliefen problemlos, wobei bei Nr. 4 & 6 der Plutoniumanteil weiter bis auf 45% gesteigert wurde und Nr. 5 eine Wiederholung von Nr. 3, allerdings mit weniger HMTA darstellt.

In keiner der Waschlösungen waren Uran oder Plutonium nachweisbar. Dies spricht für eine vollständige Gelierung bei allen Versuchen. In Abbildung 4.33 ist beispielhaft das Eintropfen der Präkursorlösung in die Gelierungssäule gezeigt, sowie die gewaschenen Gel-Kerne.

Die Trocknung, wie bereits bei vorherigen Gelierungsversuchen durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.5), verlief für Versuche Nr. 1-2 problemlos. Bei Versuch Nr. 3 rissen die Kerne jedoch bei der Trocknung. Es wurde ein zu schneller Trocknungsprozess, auf Grund der geringen Luftfeuchte in Handschuhboxen, vermutet. Eine Verlangsamung der Trocknung, indem ein Becherglas umgekehrt über die Kerne gestellt wurde, verhinderte bei den weiteren Versuchen die Rissbildung. Durch die angewandte Gelierungsmethode konnten nach Anpassung der HMTA Menge integere Uran-Plutonium Gel-Kerne mit bis zu 45 % Plutoniumgehalt hergestellt werden.

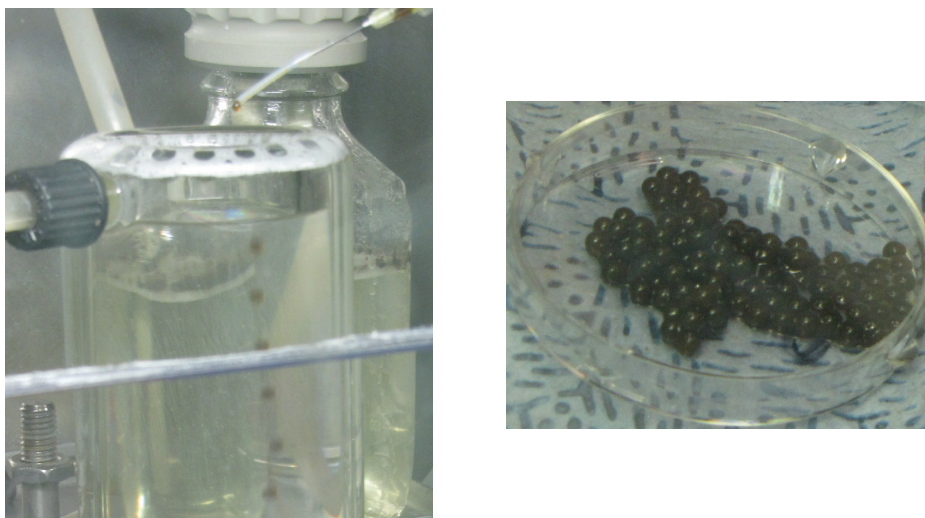


Abbildung 4.33: U/Pu Präkursorlösung aus Versuch Nr. 2 (vgl. Tabelle 4.16) beim Eintropfen in die Gelierungssäule (links) und Gel-Kerne nach dem Waschen (rechts).

## 4.7 Herstellung von Uran-Americium Gelen

Basierend auf den Versuchen und Ergebnissen aus den Abschnitten 4.5 und 4.6.2 wurde die Herstellung von Uran-Americium Gelen untersucht. Aus Gründen der Materialverfügbarkeit und des Strahlenschutzes war es nur möglich einen Gelierungsversuch mit der Zielzusammensetzung 90 % Uran und 10 % Americium durchzuführen.

### 4.7.1 Darstellung und Charakterisierung der Uran(VI)-Americium(III) Stammlösung

Die Herstellung der Stammlösung erfolgte wie in Abschnitt 3.6.2 beschrieben. Die Charakterisierung der intermediären Lösungen ist in Tabelle 4.17 dargestellt.

Da die Säurestärke der Lösung Nr. 1 nach der AmO<sub>2</sub> Auflösung zu hoch war, wurde zunächst extraktiv mit TBP in TPH denitriert.

Tabelle 4.17: Herstellung einer U(VI)-Am(III) Stammlösung. Charakterisierung der intermediären Lösungen und des finalen Produkts.

Nr.	V / mL	[U] / mol/L	[Am] / mol/L	[H <sup>+</sup> ] / mol/L	Bemerkung
1	3,6	-	0,047	1,9	Am Lösung nach vollständiger AmO <sub>2</sub> -Auflösung
2	1,3	-	0,042	0,767	Am Lösung nach extraktiver Denitrierung mit TBP in TPH
3	1,12	0,515	0,042	-	U-Am Lösung nach Auflösung von UO <sub>3</sub> , hierfür Zugabe von 20 µL HNO <sub>3</sub> sowie Rühren und Erwärmen
4	0,3	1,92	0,20	0,286	U-Am Lösung nach Aufkonzentrierung durch dreistündiges Erwärmen bei 75 °C, [Am]/[Me] = 9,43 %

Eine Extraktion mit Primene JM-T wurde hier nicht durchgeführt, da das Americium als dreiwertiges f-Element mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls extrahiert worden wäre. In die resultierende Lösung Nr. 2 wurde dann  $\text{UO}_3$  gegeben. Da die Lösung trübe blieb, musste mit Salpetersäure angesäuert werden um das  $\text{UO}_3$  vollständig in Lösung zu bringen. Die Stoffmengenverhältnisse von Uran und Americium in Lösung Nr. 3 entsprachen bereits den Vorgaben, jedoch musste durch Eindampfen die Konzentration erhöht werden. Die finalen Werte der Stammlösung sind die von Lösung Nr. 4.

Mit den beschriebenen Methoden konnte eine für die Gelierung geeignete Uran-Americium Lösung hergestellt werden. Die Säurestärke lag mit 0,286 mol/L zwischen der von 2,1 molarer Uranylнитratlösung (0,5 mol/L) und ADUN-Lösung (pH 1,8). Durch die notwendige extraktive Denitrierung zur Einstellung der Säurestärke kam es zu einem Volumenverlust von 64 %. Dies lag zum einen an der schwierigen Trennung von organischer und wässriger Phase nach der Kontaktierung, kann aber auch durch teilweise Extraktion des Americiums in die organische Phase begründet werden. Dies wurde durch Dosisleistungsmessungen qualitativ nachgewiesen.

#### 4.7.2 Uran-Americium Gelierung

Mit der hergestellten Uran-Americium Stammlösung (vgl. Abschnitt 4.7.1) wurde ein Gelierungsexperiment durchgeführt. Das Harnstoff-Metallionenverhältnis betrug 1,8, das HMTA-Metallionenverhältnis 2,2. Das Experiment erfolgte wie in Abschnitt 3.6.2 beschrieben.

In Abbildung 4.34 sind das Eintropfen der Präkursorlösung in die Gelierungssäule, sowie die Gel-Partikel nach den Waschschritten dargestellt.

Zu erkennen ist die zunehmende Eintrübung der eingetropften Lösung, je größer der zurückgelegte Weg durch die Säule. Ebenfalls war eine Farbänderung von Gelb in einen Orangeton zu beobachten, was auf eine typische Speziationsveränderung während einer Urangelierung hindeutet (vgl. Abschnitt 2.4.3). Die Kerne waren nach der Entnahme aus der Gelierungssäule intakt. Sobald jedoch mit Ammoniumhydroxidlösung gewaschen wurde, zerbrachen sie in mehrere Stücke, lösten sich jedoch nicht auf. Auch färbte sich die Waschlösung nicht ein oder wurde trübe, was auf eine teilweise Wiederauflösung des Gels hingedeutet hätte. Mittels UV-Vis Untersuchungen waren weder Uran noch Americium in den Waschlösungen nachweisbar. Somit scheint die Gelierung trotz Zerstörung der Kerne vollständig abgelaufen zu sein.

Ein Großteil der Gel-Partikel wurde getrocknet während einige Partikel in einem ge-

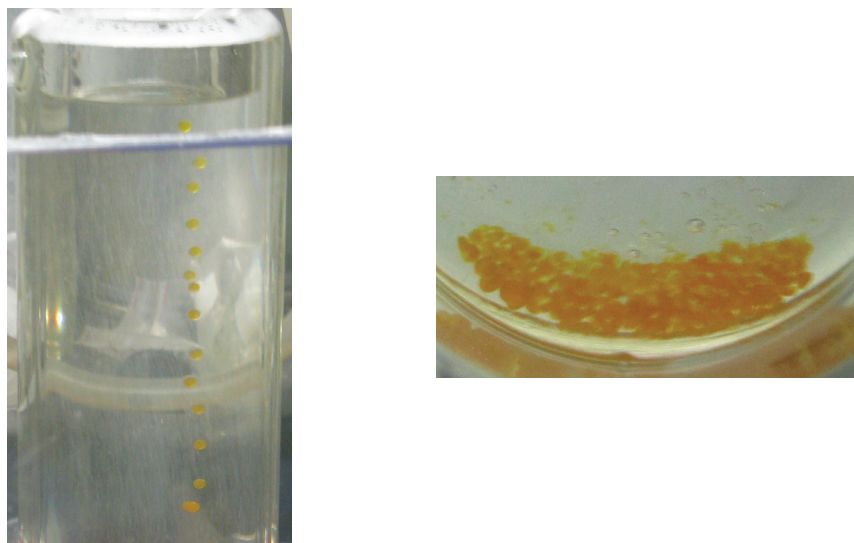


Abbildung 4.34: U-Am Präkursorlösung beim Eintropfen in die Gelierungssäule (links) und Gel-Partikel beim Waschen in  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$  (rechts).

geschlossenen Probenfläschchen feucht gehalten wurden. Aus den getrockneten und noch feuchten Partikeln wurden Proben für eine UV-Vis-spektrometrische Messung hergestellt. Die aufgenommenen Spektren der feuchten und getrockneten Gele sind in Abbildung 4.35 gezeigt.

Bei 503 nm und 806 nm befinden sich die Absorptionsbanden des Am(III) (vgl. Müller et al. [94]). Im Wellenlängenbereich der U(VI) Absorptionsbanden (414 nm) lässt sich eine breite, unförmige Bande erkennen.

Trotz des Integritätsverlustes während der Waschschrte enthält das Gel Americium in dreiwertiger Form. Dies deutet auf eine Einbeziehung des Americiums in die Gelierungsreaktion hin. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die eingesetzte HMTA Menge ausreichend war. Die starke Bandenverbreiterung beim U(VI) lässt auf die Bildung einer oligo- oder polymeren Uranspezies schließen. Ebenfalls können Metall-HMTA Komplexe zu dieser Bandenverbreiterung führen (vgl. hierzu Abschnitte 2.2.2 und 2.4.3).

Der Zerfall der Kerne ist nicht durch konventionelle gelierungsschemische Gründe zu erklären, da die Gelintegrität gegeben zu sein scheint und das Hydrolyseverhalten sowie die Speziation des Am(III) den anderen untersuchten trivalenten f-Elementen, Nd(III) und Pu(III), sehr ähnlich ist (vgl. Abschnitt 4.1).

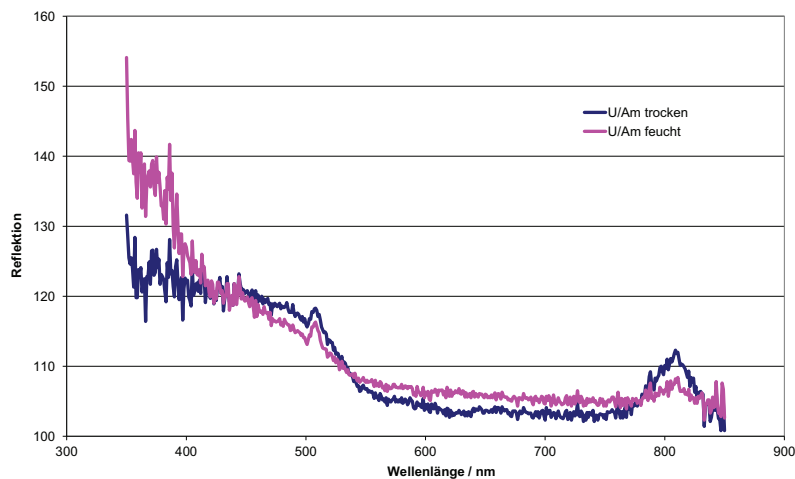


Abbildung 4.35: UV-Vis Spektrum der feuchten und getrockneten U-Am Gele.

Es wurde berechnet, dass die kumulierte  $\alpha$ -Dosis der Stammlösung über den gesamten Herstellungsprozess (5 Tage) ungefähr 2,5 MGy betragen hat. Die Berechnung stellt nur eine grobe Abschätzung dar und geschah unter Verwendung der Parameter der finalen Lösung. Die Menge des Americiums wurde mit 0,06 mmol angenommen und das Volumen der Lösung mit 0,3 mL. Unter der Berücksichtigung der Halbwertszeit des  $^{241}\text{Am}$  von 432,2 Jahren und einer Energie von 5,486 MeV pro  $\alpha$ -Zerfall ergibt sich eine Energiedosis von 0,5 MGy/Tag.

Diese Strahlendosis führt sicherlich zur Entstehung von reaktiven Radiolyseprodukten, deren Natur und Chemie schwer voraussagbar ist [95]. Es ist davon auszugehen, dass die Gel-Kerne deswegen ihre Integrität verloren haben.

Zwar können mit der angewandten Methode Uran-Americium Gele hergestellt werden, allerdings konnten keine integeren Kerne erhalten werden. Da in dieser Arbeit nur ein Versuch zur Uran-Americium Gelierung durchgeführt werden konnte, sollten weitere Untersuchungen folgen. Eine optimierte Herstellung der Stammlösung mit anschließender schnellerer Gelierung könnte bereits durch eine dann geringere kumulierte Strahlendosis der Lösungen möglicherweise das Integritätsproblem der Kerne beheben.

## 4.8 Thermische Behandlung

Die synthetisierten Gele (vgl. Abschnitte 4.4 - 4.7) wurden, sofern weiterverwendbare Produkte vorlagen (vgl. Tabelle 4.18), thermisch behandelt. Dies erfolgte in zwei Schritten. Durch die Kalzinierung wurden zunächst mögliche Reste von organischen Verbindungen zersetzt. Gleichzeitig wurde weiter getrocknet um Kristallwasser zu entfernen. Je nach Atmosphäre fanden dann Phasenumwandlungen ausgehend vom amorphen  $\text{UO}_3$  statt, die entweder zu einer für  $\text{U}_3\text{O}_8$  typischen orthorhombischen Struktur oder zu einer für  $\text{UO}_2$  typischen Fluoritstruktur führten. Der anschließende Sinterschritt bei 1300 °C diente entweder, je nach Atmosphäre, nur noch zur Erhöhung der Dichte und zur Kristallvergrößerung, konnte aber auch in reduzierender Atmosphäre gleichzeitig für eine Umwandlung zur Fluoritstruktur genutzt werden.

Tabelle 4.18: Verfügbare Proben für die thermische Behandlung,  $R(\text{Harnstoff}) = [\text{Harnstoff}]/[\text{Me}]$ ;  $R(\text{HMTA}) = [\text{HMTA}]/[\text{Me}]$ .

Nr.	Me(III)	$[\text{Me(III)}]/[\text{Me}]$	$R(\text{Harnstoff})$	$R(\text{HMTA})$	Denitrierung	vgl. Tab.
0	-	0	2	2,3	keine	*
1	Nd	0,1	1,8	2,5	keine	4.13
2	Nd	0,1	1,8	2,2	keine	4.13
3	Nd	0,1	1,8	1,8	keine	4.13
4	Nd	0,1	1	1,88	Extraktiv	4.14
5	Nd	0,1	2	1,88	$\text{UO}_3$ Aufl.	4.14
6	Nd	0,1	2	1,65	$\text{UO}_3$ Aufl.	4.14
7	Nd	0,1	2	1,35	$\text{UO}_3$ Aufl.	4.14
8	Nd	0,1	1,8	1,88	$\text{UO}_3$ Aufl.	4.14
9	Nd	0,1	1,8	1,65	$\text{UO}_3$ Aufl.	4.14
10	Pu	0,1	1,8	2,2	$\text{UO}_3$ Aufl.	4.16
11	Pu	0,05	1,8	2,2	$\text{UO}_3$ Aufl.	4.16
12	Pu	0,2	1,8	2,2	$\text{UO}_3$ Aufl.	4.16
13	Pu	0,3	1,8	1,3	$\text{UO}_3$ Aufl.	4.16
14	Pu	0,2	1,8	1,6	$\text{UO}_3$ Aufl.	4.16
15	Pu	0,45	1,8	1	$\text{UO}_3$ Aufl.	4.16
16	Am	0,1	1,8	2,2	$\text{UO}_3$ Aufl.	**

\*: Vgl. Abschnitt 4.4

\*\* : Vgl. Abschnitt 4.7

#### 4.8.1 Thermische Behandlung der Uran- und Uran-Neodym Kerne

Die Gel-Kerne wurden in Luft bis 800 °C, wie in Abbildung 4.36 dargestellt, thermisch behandelt.

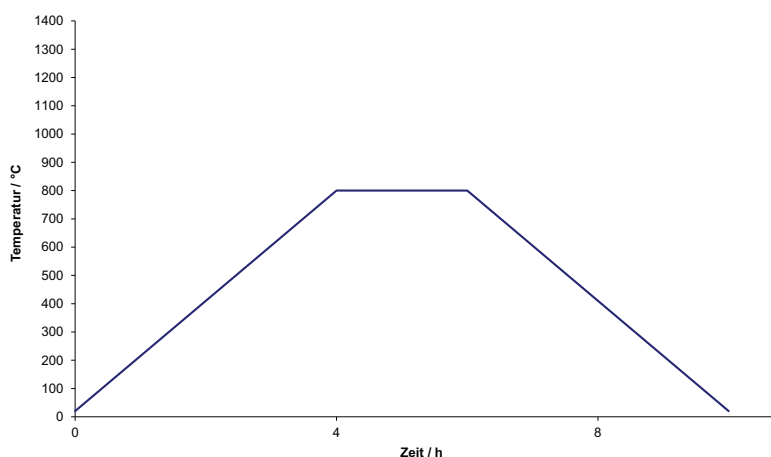


Abbildung 4.36: Temperaturverlauf der Kalzinierung bei 800 °C.

Es wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Förthmann ein Gradient von 3,3 °C/min für Aufheizen und Abkühlen sowie eine Haltezeit von 2 h bei 800 °C Maximaltemperatur verwendet [60]. In Tabelle 4.19 sind die Beobachtungen aufgelistet.

Die reinen Urankerne (Nr. 0) verloren stark an Integrität. Dies liegt an der zu langen Trocknungszeit an Luft von einer Woche, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben. Da hier schon vor der thermischen Behandlung die Struktur geschädigt war und kein Gel mehr vorlag, setzte sich dies als negativer Einfluss während der thermischen Behandlung fort. Die Uran-Neodym Kerne mit einem Gehalt von 2,5 Mol HMTA pro Mol Metallionen zeigten zunächst keine Schädigung, bei der REM Untersuchung waren jedoch Risse in den Kernen zu erkennen. Die hohe Menge an eingesetztem HMTA führt wahrscheinlich durch Zersetzung zu gasförmigen Produkten während der thermischen Behandlung und damit zu einem Druckaufbau im Kern. Hierdurch bildeten sich Risse. Eine Verringerung der HMTA Menge auf 2,2 Mol HMTA pro Mol Metallionen (Nr. 2) zeigt eine deutliche Verbesserung der Integrität. Die Kerne wiesen nach der Kalzinierung bei der REM Untersuchung keine Risse auf. Die Bilder der Proben Nr. 1 und 2

Tabelle 4.19: Bei 800 °C kalzinierte Proben, Probennummer nach Tab. 4.18.

Nr.	Beobachtung
0	Kerne makroskopisch beschädigt
1	Kerne makroskopisch intakt, im REM Risse sichtbar
2	Kerne erscheinen makroskopisch und im REM intakt

sind in Abbildung 4.37 dargestellt.

Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung der Proben Nr. 1 und 2 zeigte ein  $U_3O_8$  typisches, orthorhombisches Gitter, exemplarisch dargestellt für Probe Nr. 2 in Abbildung 4.38. Die Diffraktogramme beider Proben sind in Abbildung 4.39 im Vergleich dargestellt. Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Diffraktogrammen sichtbar. Bei beiden Proben ist bereits eine deutliche Kristallinität zu erkennen, gekennzeichnet durch klare aber breite Reflexe. Eine Veränderung der HMTA Menge wirkt sich demnach nicht auf den Kristallisationsprozess während der Kalzinierung in Luft aus. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Literatur, die eine orthorhombische Mischkristallbildung ohne Phasensegregation bis über 25 % Neodymanteil beschreibt [75].

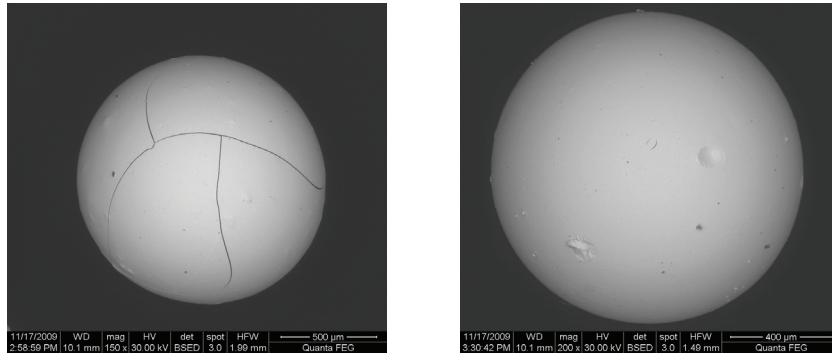


Abbildung 4.37: REM Bilder der U-Nd Proben Nr. 1 ( $R(HMTA) = 2,5$ ; links) & Nr. 2 ( $R(HMTA) = 2,2$ ; rechts). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18.



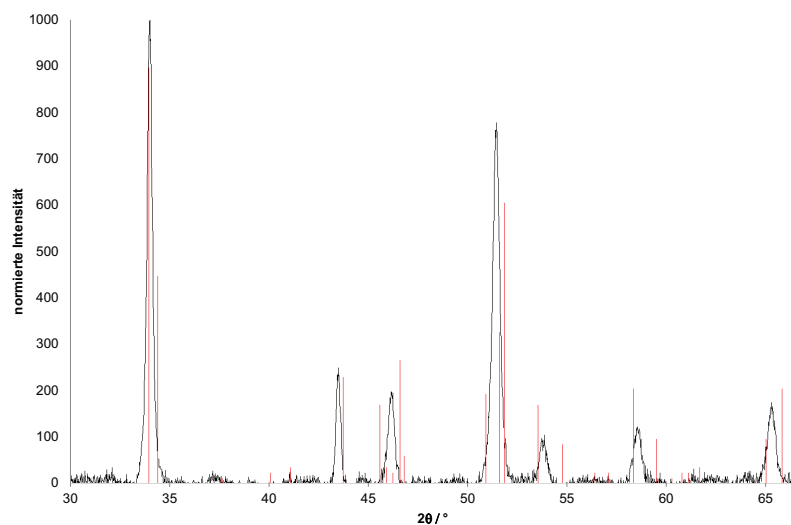


Abbildung 4.38: Diffraktogramm (schwarz) von U-Nd Probe Nr. 2 ( $R(\text{HMTA}) = 2,2$ , weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18) nach thermischer Behandlung bei 800 °C, unterlegt mit Referenzreflexen für  $\text{U}_3\text{O}_8$  (rot, [96]).

Zum weiteren Verständnis der Mechanismen während der Kalzinierung wurde eine TG-DSC Untersuchung durchgeführt. Die Messungen der Proben Nr. 0 (Uran) und Nr. 2 (Uran-Neodym) sind in Abbildung 4.40 dargestellt. Proben Nr. 1 und Nr. 2 verhielten sich gleich, der veränderte HMTA Anteil zeigte keinen Effekt.

Im Bereich bis 350 °C erfolgt die Abgabe von Wasser, gekennzeichnet durch endothermes Verhalten der Proben sowie kontinuierliche Gewichtsabnahme. Bei Probe Nr. 0, die nur Uran enthielt, tritt bei 408 °C ein exothermer Peak auf, der die Phasenumwandlung von hexagonaler zu orthorhombischer Struktur kennzeichnet. Dieser Peak ist bei Probe Nr. 2 deutlich verbreitert und mit seinem Maximum zu 434 °C verschoben. Dies ist bedingt durch 10 % Neodymanteil, dessen Einbau zusätzliche Energie erfordert. Auffällig ist, dass im Temperaturbereich bis 250 °C keine exothermen Peaks zu erkennen sind, die auf eine Zersetzung von Harnstoff und HMTA Resten deuten würden.

Nach Untersuchungen von Benay et al. [31] finden solche Zersetzungsreaktionen bei über interne Gelierung hergestellten Zirkoniumgelen mit stark exothermen Reaktionen statt. Durch die höhere Porosität von Urangelen im Vergleich zu Zirkoniumgelen waren die Waschschrte nach der Gelierung jedoch effizienter und konnten die Reste der Gelierungschemikalen entfernen [69].

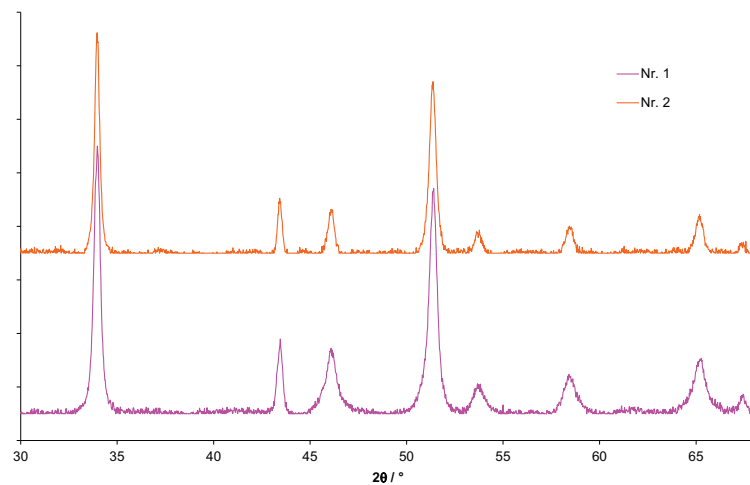


Abbildung 4.39: Diffraktogramme der bei 800 °C kalzinierten U-Nd Proben Nr. 1 ( $R(\text{HMTA}) = 2,5$ ) & Nr. 2 ( $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18.

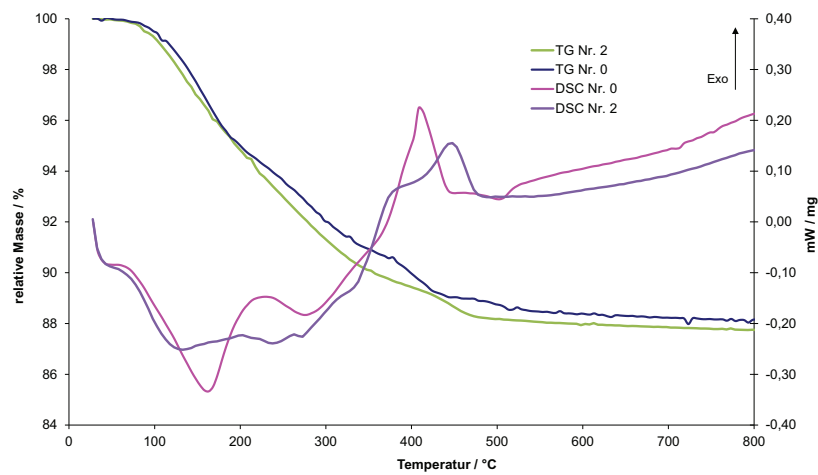


Abbildung 4.40: TG-DSC der Proben Nr. 0 (Uran) & 2 (Uran-Neodym) in Luft bis 800 °C. Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18.

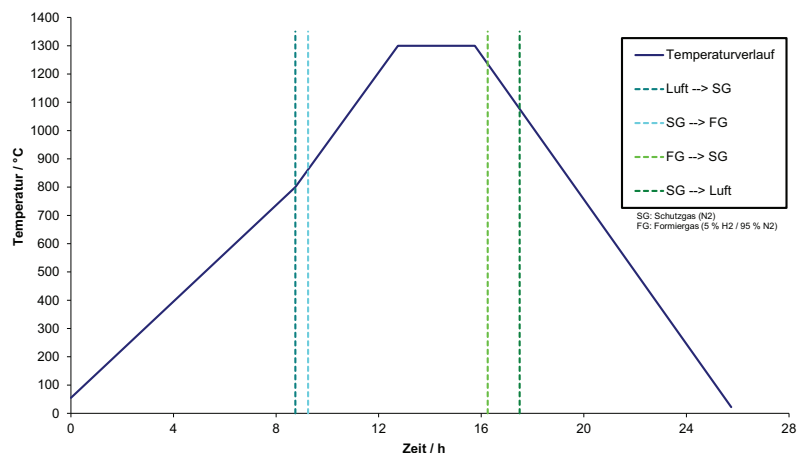


Abbildung 4.41: Temperaturverlauf, sowie Ofenatmosphäre bei Kalzinierung und reduktiver Sinterung bei 1300 °C in einem Durchgang.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine Kalzinierung sowie eine reduktive Sinterung der Proben 1 (Uran), 2 (Uran-Neodym) und 4 (Uran-Neodym, extraktiv denitriert) durchgeführt. Die Temperatur und die jeweilige Atmosphäre sind im Zeitverlauf in Abbildung 4.41 dargestellt.

Zuerst erfolgte für die Kalzinierung ein Aufheizen bis 800 °C in Luft mit einem Gradienten von 1,3 °C/min, um das Risiko der Rissbildung in den Kernen möglichst gering zu halten. Alle möglicherweise noch vorhandenen organischen Reste wurden bei diesem Heizvorgang zersetzt und es erfolgte eine Reduktion des  $\text{UO}_3$  zu  $\text{U}_3\text{O}_8$  sowie erstes Kristallwachstum. Dann wurde nach Spülen mit Schutzgas auf Formiergas umgeschaltet, mit 2,1 °C/min weiter erhitzt und dann bei 1300 °C für 3 h gehalten. Hierdurch erfolgte eine weitere Reduktion des  $\text{U}_3\text{O}_8$  zu  $\text{UO}_2$  und eine Erhöhung der Dichte und Festigkeit durch weiteres Kristallwachstum. Abgekühlt wurde mit 2,1 °C/min. Ab 1250 °C wurde auf Schutzgas umgeschaltet und ab 1050 °C in Luft weiter abgekühlt. Die Proben wurden im Anschluss mittels REM und XRD untersucht. In Abbildung 4.42 sind exemplarisch REM Bilder der Proben Nr. 1 (Uran-Neodym) und 4 (Uran-Neodym, denitriert) nach der Sinterung dargestellt. Zu erkennen ist der deutliche Integritätsverlust der Kerne, unabhängig von der Herstellungsrouten. Bei stärkerer Vergrößerung lässt sich bei Probe Nr. 1 ein poröses Gefüge mit unebener Oberfläche erkennen. Dies ist auf eine unvollständige Sinterung oder Reoxidation der Probe in

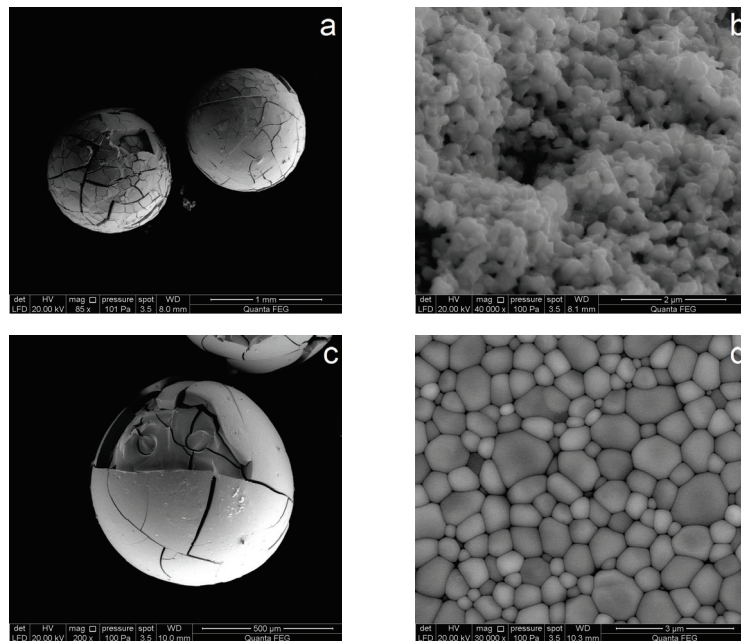


Abbildung 4.42: REM Bilder der U-Nd Proben Nr. 1 (Übersicht: a, vergrößerte Aufnahme der Oberfläche: b), Durchmesser: 1100  $\mu\text{m}$  & Nr. 4 (Übersicht: c, vergrößerte Aufnahme der Oberfläche d), Durchmesser 780  $\mu\text{m}$ , Stammlösung extraktiv denitriert (weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18) nach reduktiver Kalzinierung bei 1300 °C.

der Abkühlphase zurückzuführen, bei der das Kristallgitter gestört wurde. Bei Probe 2 zeigte sich ein ähnliches Bild. Die Kerne von Probe 4 zeigten zwar auch einen Integritätsverlust, allerdings ist in der Vergrößerung ein dichtgesintertes Gefüge erkennbar. Somit wurde erfolgreich gesintert, allerdings scheinen sich durch Spannungsaufbau währenddessen Risse in den Kernen gebildet zu haben.

Die gesinterten Proben wurden röntgendiffraktometrisch vermessen. Das Diffraktogramm von Probe 4 ist zusammen mit Referenzreflexen für  $\text{UO}_2$  in Abbildung 4.43 gezeigt. In Abbildung 4.44 sind die Diffraktogramme der gesinterten Proben im Vergleich dargestellt.

Die Probe Nr. 4 ist hochkristallin, gekennzeichnet durch geringe Reflexbreiten. Beim Vergleich der Messung mit dem Referenzspektrum, fallen leichte Reflexverschiebungen zur Referenz auf. Eine Bestimmung der zugehörigen Gitterkonstante mittels Rietveld-Verfeinerung ergab einen Wert von  $5,462 \text{ \AA} \pm 0,08 \text{ ‰}$ . Der Literaturwert für reines  $\text{UO}_2$  wird mit  $5,468 \text{ \AA}$  angegeben (vgl. Eintrag 00-041-1422 der PDF-2 Datenbank (ICDD)). Diese Gitterkontraktion ist durch den Einbau des Neodym an Stelle des Urans in die Fluoritstruktur zu begründen.

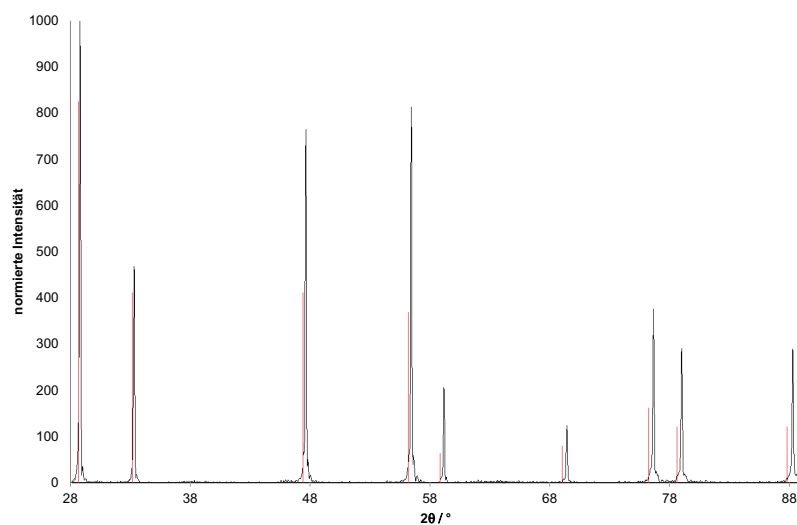


Abbildung 4.43: Diffraktogramm (schwarz) von U-Nd Probe Nr. 4 (extraktiv denitriert, weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18) nach Kalzinierung bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  und reduktiver Sinterung bei  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , unterlegt mit Referenzreflexen für  $\text{UO}_2$  (rot, Eintrag 00-041-1422 der PDF-2 Datenbank (ICDD)).

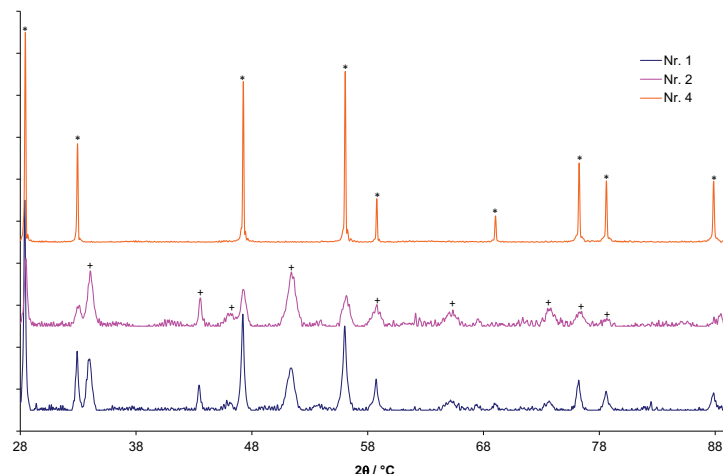


Abbildung 4.44: Diffraktogramme der bei 800 °C kalzinierten und bei 1300 °C reduktiv gesinterten U-Nd Proben Nr. 1 ( $R(\text{HMTA}) = 2,5$ ), Nr. 2 ( $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ) & Nr. 4 (extraktiv denitriert,  $R(\text{HMTA}) = 1,88$ ). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. \*:  $\text{UO}_2$  nach Eintrag 00-041-1422 der PDF-2 Datenbank (ICDD), +:  $\text{U}_3\text{O}_8$  nach [96].

Im Vergleich der 3 Proben wird deutlich, dass es sich nur bei Probe Nr. 4 um ein einphasiges System handelt. Die beiden anderen Proben haben einen geringeren Kristallinitätsgrad und bestehen aus einer orthorhombischen und einer Fluoritphase. Die Reduktion während der Sinterung ist nicht vollständig abgelaufen oder es kam zur Reoxidation während des Abkühlvorgangs.

Zur weiteren Untersuchung der ablaufenden Prozesse während der reduktiven Sinterung wurde von den Proben Nr. 0 (Uran), Nr. 1 (Uran-Neodym), Nr. 2 (Uran-Neodym) und Nr. 4 (Uran-Neodym, extraktiv denitriert) eine TG-DSC Untersuchung durchgeführt. Es wurden bereits bei 800 °C, mit einem Heizgradienten von 3 °C/min, an Luft kalzinierte Proben eingesetzt. Die weitere Behandlung wurde an die bereits erfolgte Kalzinierung angepasst und erfolgte komplett in Formiergas. Es wurde bis 850 °C mit einem Gradienten von 10 °C/min aufgeheizt. Dann, nach kurzer Verweilzeit von 10 min wurde, schneller als bei dem vorangegangenen Versuch, mit 3 °C/min weiter bis auf 1300 °C geheizt. Dies konnte erfolgen, da ab einer Temperatur von 800 °C bei dieser Art der Prozessführung keine weiteren Phasenumwandlungen mehr zu erwarten waren. In Abbildung 4.45 sind die Ergebnisse für die Proben Nr. 0, 2 und 4 dargestellt. Zu erkennen ist für alle Proben hinsichtlich TG und DSC ein ähnliches Verhalten. Der Gewichtsverlust von ungefähr 4 % bis 700 °C entspricht dem Verlust von Sauerstoff

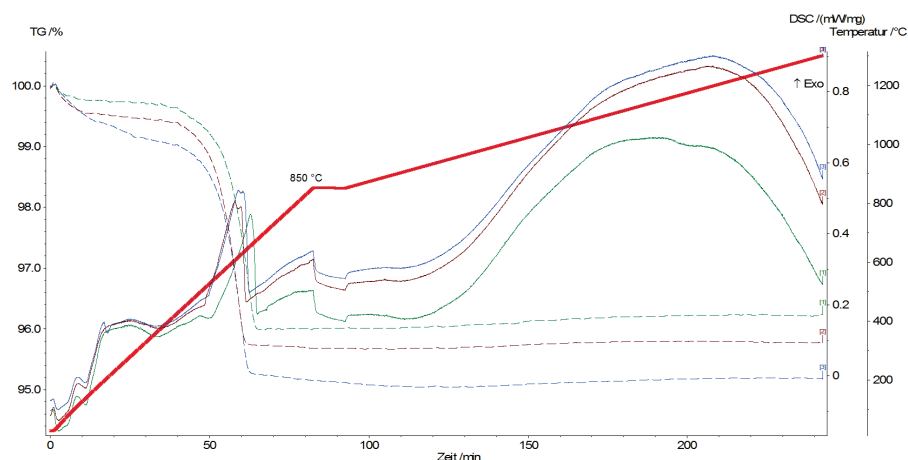


Abbildung 4.45: TG-DSC Messungen der Proben Nr. 0 (Uran, grün), 2 (Uran-Neodym, dunkelrot) & 4 (Uran-Neodym, extraktiv denitriert, blau). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18.  $T_{\max} = 1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , in Formiergas; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DSC, rote Linie: Temperaturprofil.

durch Reduktion von  $\text{U}_3\text{O}_8$  zu  $\text{UO}_2$ . Währenddessen kommt es, markiert durch einen exothermen Peak in der DSC Kurve, zu einer Phasenumwandlung hin zur Fluoritstruktur. Ohne Neodymzusatz (Probe Nr. 0) findet diese Phasenumwandlung bei  $653 \text{ }^{\circ}\text{C}$  statt, es ergibt sich als Peakfläche eine Energie von  $112 \text{ J/g}$ . Mit  $10 \text{ } \%$  Neodymzusatz verändert sich die zur Bildung des neuen Gitters notwendige Aktivierungsenergie. Die entsprechende Temperatur beträgt nun  $598 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bei  $127 \text{ J/g}$  (Probe Nr. 2) und  $124 \text{ J/g}$  (Probe Nr. 4). Oberhalb dieser Temperaturen finden keine chemischen Reaktionen oder Phasenumwandlungen statt, wie durch die DSC Kurven belegt wird. Es sind keine weiteren Peaks zu erkennen. Die im Bereich von  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  zunächst ansteigende und dann wieder abfallende Grundlinie ist systembedingt.

Durch Neodymzusatz zum Urangel wird die Energetik der Phasenumwandlung in geringem Maße verändert. Es treten jedoch keine weiteren Reaktionen auf, die eine thermische Behandlung stören würden. Oberhalb von  $653 \text{ }^{\circ}\text{C}$  sind alle Phasenumwandlungen abgeschlossen und es finden nur noch Sinterprozesse statt. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung ergab für alle Proben eine hochkristalline Fluoritstruktur. REM Aufnahmen der Proben Nr. 1 & 2 (vgl. Tabelle 4.18) nach der TG-DSC Untersuchung sind exemplarisch in Abbildung 4.46 dargestellt.

Bei Probe Nr. 1 lässt sich, trotz hohem HMTA-Metallionen Verhältnis von 2,5 in der Präkursorlösung, nur eine geringe Deformation erkennen. Der Kern ist in der Mitte

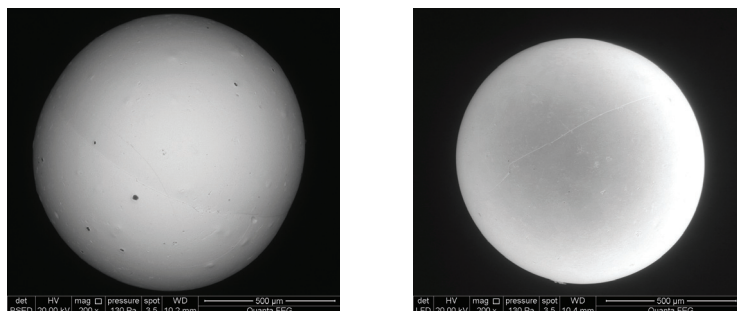


Abbildung 4.46: REM Bilder der U-Nd Proben Nr. 1 ( $R(\text{HMTA}) = 2,5$ , links) & 2 ( $R(\text{HMTA}) = 2,2$ , rechts) nach TG-DSC Messung. Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. Atmosphäre: Formiergas,  $T_{\text{max}} = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

leicht eingeschnürt. Auch sind Makroporen auf der Oberfläche zu erkennen. Beides kann auf eine Zersetzung von noch vorhandenen Gelierungsschemikalien hinweisen. Im Vergleich mit Abbildung 4.37 links und 4.42 a & b zeigt sich jedoch eine deutlich höhere Integrität. Der geringere Temperaturgradient während der Kalzinierung von  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sowie eine separate reduktive Sinterung führten zu dieser deutlichen Verbesserung. Probe Nr. 2 erscheint geometrisch einwandfrei, jedoch ist auch hier ein oberflächlicher Riss zu erkennen.

#### *Reduktion während der Kalzinierung*

Mit dem Ziel die thermische Behandlung weiter zu optimieren, wurde die Reduktion aus dem Sinterschritt in die Kalzinierung verlegt. Hieraus ergeben sich drei Abschnitte der thermischen Behandlung: Ein Trocknungsschritt an Luft bis  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die reduktive Kalzinierung in Formiergas bis  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  und die Sinterung in inerter Atmosphäre bei  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Diese Art der thermischen Behandlung wurde mit Hilfe von TG-DSC Messungen an Uran-Neodym Probe Nr. 2 (vgl. Tabelle 4.18) weiter untersucht. Hieraus ergeben sich die Abbildungen 4.47 und 4.48.

Bei der Trocknung (vgl. Abbildung 4.47) sind keine stark exothermen oder endothermen Reaktionen, indiziert durch einen geradlinigen Verlauf der DSC-Kurve, zu erkennen. Ein Massenverlust von  $4,5\text{ }\%$  erfolgt beim Aufheizen bis  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In der darauffolgenden Haltezeit verliert die Probe erneut  $1,5\text{ }\%$  an Masse. Dies liegt am Verdampfen von adsorbierten Wasser. Beim weiteren Aufheizen bis  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  und dem darauffolgendem Temperaturplateau verliert die Probe weiter, jedoch deutlich lang-



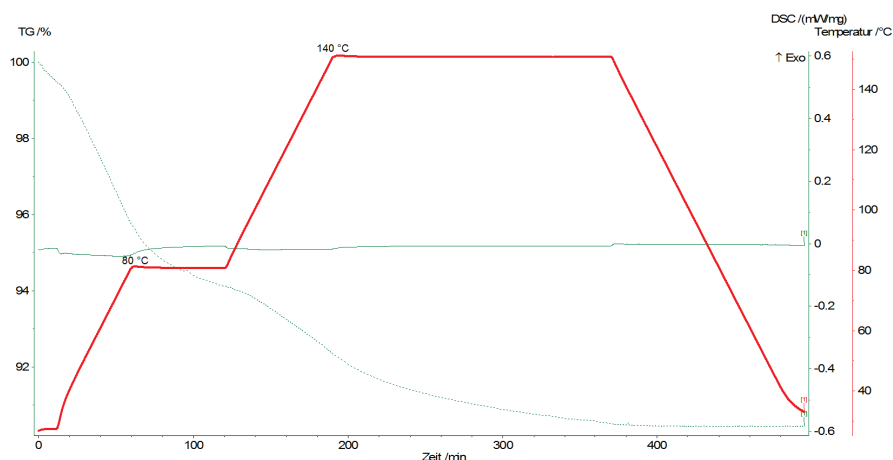


Abbildung 4.47: TG-DSC Messung der U-Nd Probe Nr. 2 ( $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18.  $T_{\text{max}} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Luft; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DSC, rote Linie: Temperaturprofil.

samer, an Masse, ebenfalls in Form von adsorbiertem Wasser. Es ergibt sich somit ein Gesamtmassenverlust von 10 % während des Trocknungsschritts ohne, dass es zu Reaktionen gekommen wäre, die auf eine Phasenumwandlung oder Sauerstoffverlust hindeuten.

Zu Beginn der reduktiven Kalzinierung (vgl. Abbildung 4.48) kommt es erneut zu einem weiteren Masseverlust von insgesamt 13 % bis zu einer Temperatur von  $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dies liegt zum einen am weiteren Verlust von Wasser, jedoch auch an der beginnenden Reduktion des Urans und dem damit verbundenen Sauerstoffverlust. Ab dieser Temperatur entwickelt sich die bis dahin stark endotherme Tendenz der DSC Kurve wieder in die entgegengesetzte Richtung mit einem aufgesetzten Exopeak. Dies deutet auf eine Phasenumwandlung hin, die erst nach einer kurzen Zeit auf dem  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  Temperaturplateau abgeschlossen scheint, nachdem die DSC Kurve wieder geradlinig verläuft. Eine XRD Messung der Probe nach dieser Behandlung zeigte eine niedrigkristalline Uranoxidphase mit Fluoritstruktur. Dies stützt die vorangegangene Interpretation und zeigt, dass eine direkte Umwandlung des amorphen uranbasierten Gels hin zur Fluoritstruktur möglich ist.

Während des anschließenden Sintervorgangs bei  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Inertgas fanden keine Phasenumwandlungen mehr statt. Ein XRD der Probe nach der Sinterung zeigt eine hochkristalline Fluoritstruktur, deren Reflexe leicht zu höheren  $2\theta$ -Werten hin

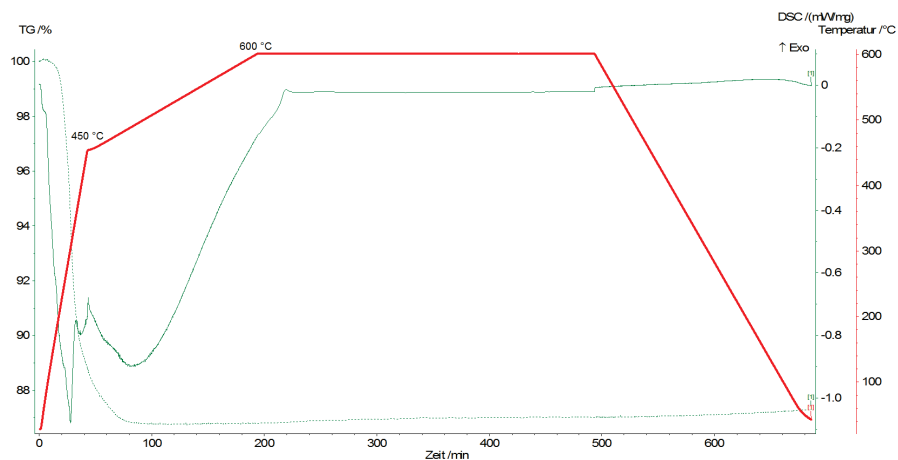


Abbildung 4.48: TG-DSC Messungen der U-Nd Probe Nr. 2 ( $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18.  $T_{\text{max}} = 600\text{ °C}$ , 95 % Ar / 5 %  $\text{H}_2$ ; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DSC, rote Linie: Temperaturprofil.

verschoben sind. Dies ist erwartungsgemäß, da das kleinere Neodym auf circa 10 % der möglichen Gitterplätze das Uran ersetzt und es daher zu einer Gitterkontraktion kommt.

Durch eine Verlegung der Reduktion in den Kalzinierungsschritt ist es möglich während der thermischen Behandlung die Bildung einer  $\text{U}_3\text{O}_8$  Phase zu umgehen. Die damit verbundene geringere Belastung der Integrität der Kerne durch Dichteänderungen kann zur Vermeidung von Rissbildung beitragen.

#### 4.8.2 Thermische Behandlung der Uran-Plutonium Kerne

In Anlehnung an die Ergebnisse aus Abschnitt 4.8.1 wurden TG-DTA Untersuchungen der Uran-Plutonium Probe Nr. 10 (10 % Pu,  $R(\text{HMTA}) = 2,2$ , vgl. Tabelle 4.18) durchgeführt. Zuerst wurde in Luft bis zu einer Temperatur von 140 °C getrocknet, dann wurde in einem Argon-Wasserstoff Gemisch mit 5 % Wasserstoffanteil bis 600 °C aufgeheizt und kalziniert. Das Temperaturprofil der beiden Behandlungen sowie die TG-DTA Messergebnisse sind in den Abbildungen 4.49 und 4.50 dargestellt.

Es wurde für die Trocknung während des Aufheizens auf 140 °C für 1 h bei 80 °C gehalten um zunächst adsorbiertes Wasser zu verdampfen. Der erwartete Massenverlust von 16 % durch die Konversion des Urangels zu wasserfreiem  $\text{UO}_3$  wird übertroffen. Dies ist durch zusätzliches an der Probe adsorbiertes Wasser zu erklären. Die DTA

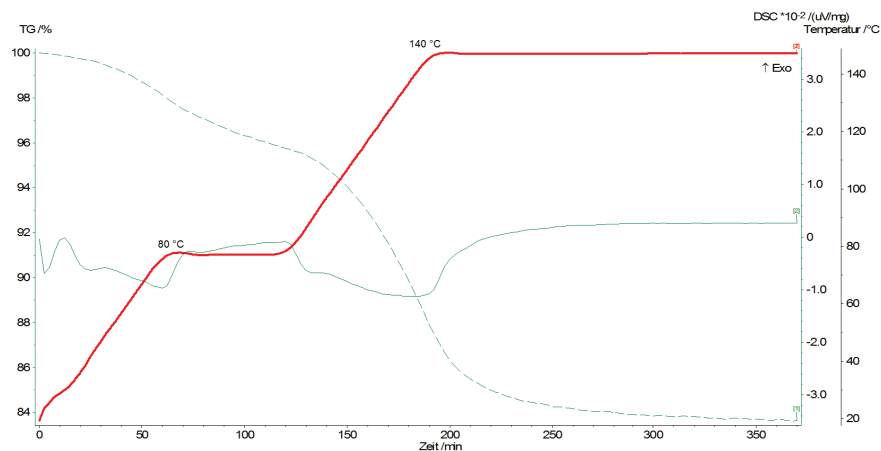


Abbildung 4.49: TG-DTA Messung der U-Pu Probe Nr. 10 (10 % Pu,  $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18.  $T_{\text{max}} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Luft; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DTA, rote Linie: Temperaturprofil.

Kurve zeigt keine expliziten Peaks, somit finden keine Phasenumwandlungen oder chemischen Reaktionen statt. Der unruhige Verlauf ist systembedingt und durch den Betrieb der Apparatur in einer Handschuhbox zu begründen. Geringe Druck- und Temperaturschwankungen sind unter solchen Bedingungen unvermeidbar und führen zu einer größeren Ungenauigkeit der Messung.

Für die reduktive Kalzinierung (vgl. Abbildung 4.50) wurde zunächst auf  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einem Gradienten von  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  geheizt. Dann wurde, im Bereich des Phasenübergangs von  $\text{UO}_3$  zu  $\text{UO}_2$  langsamer mit  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  auf  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt und für 5 h gehalten, um die Reduktion sicher durchzuführen. Der registrierte Massenverlust von 14 % kann bei gleichzeitiger Betrachtung der DTA Kurve, die ein stark endothermes Verhalten zeigt, mit der weiteren Eliminierung von Wasser begründet werden. Der dann bei  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  folgende exotherme Peak indiziert die Phasenumwandlung zur Fluoritstruktur, dann erfolgt der weitere Verlust von Sauerstoff und Wasser, gekennzeichnet durch fortschreitende Massenabnahme. Die stattfindenden Reaktionen sind formal in den Gleichungen 4.15 (Uranreduktion) und 4.16 (Plutoniumtrocknung) dargestellt. Während der Haltezeit von 5 h bei  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind keine weiteren Reaktionen oder Phasenumwandlungen zu bemerken.

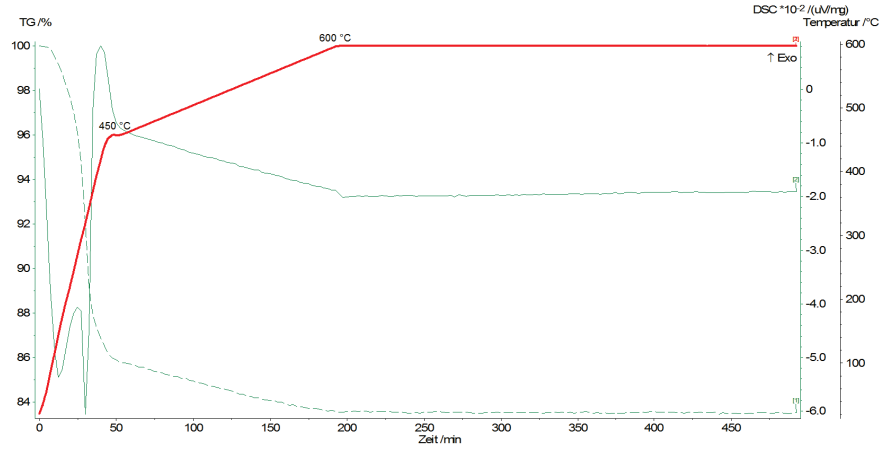
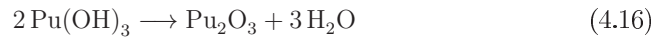
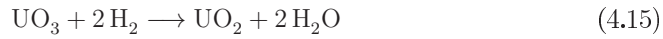


Abbildung 4.50: TG-DTA Messung U-Pu Probe Nr. 10 (10 % Pu, R(HMTA) = 2,2). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18.  $T_{\max} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 95 % Ar / 5 %  $\text{H}_2$ ; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DTA, rote Linie: Temperaturprofil.



Nach der TG-DTA Analyse wurde eine röntgendiffraktometrische Messung durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.51 dargestellt.

Zu erkennen sind die charakteristischen Reflexe für eine  $\text{UO}_2$ - beziehungsweise  $\text{PuO}_2$ -Fluoritstruktur. Auf Grund der niedrigen Temperatur ergeben sich breite Reflexe, die erwartungsgemäß eine niedrige Kristallinität anzeigen. Die  $2\theta$ -Werte liegen zwischen den Referenzdaten für  $\text{UO}_2$  und  $\text{PuO}_2$ . Hieraus lässt sich eine Mischkristallbildung ableiten. Weitere Phasen, abgesehen vom internen Standard (Gold) und Reflexen des Probenträgers (Eisen), sind nicht zu erkennen.

Durch Einsatz einer reduzierenden Atmosphäre während der Kalzinierung konnte eine direkte Phasenumwandlung von einer hexagonalen in eine Fluoritstruktur erreicht werden. Da somit ein Phasenübergang weniger stattfindet, ist die strukturelle Belastung der Kerne durch eine weniger häufige Dichte- und Volumenänderung geringer. Hierdurch kann das Risiko von Rissbildung weiter verringert werden. Die Verschiebungen der Reflexe zu höheren  $2\theta$ -Werten im Vergleich zur Referenz ergeben sich durch

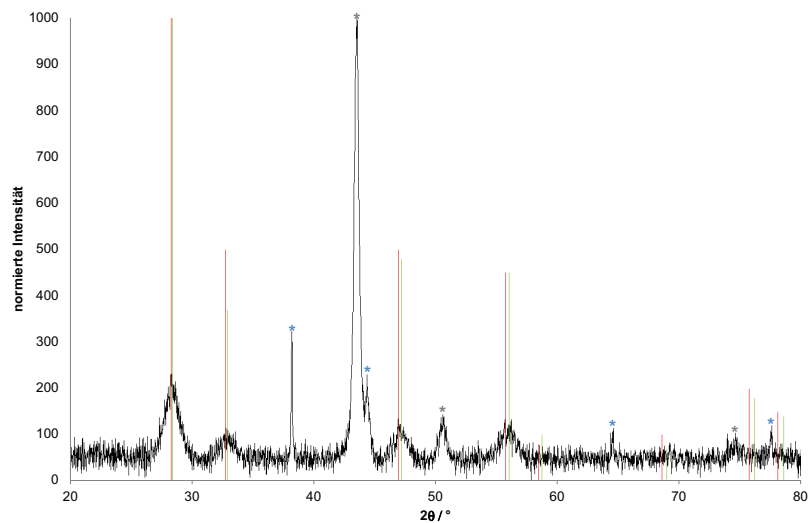


Abbildung 4.51: Diffraktogramm (schwarz) der U-Pu Probe Nr. 10 (10 % Pu,  $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. Reduktive Kalzinierung bei 600 °C, unterlegt mit Referenzreflexen für  $\text{UO}_2$  (rot, Eintrag 00-041-1422 der PDF-2 Datenbank (ICDD)) und  $\text{PuO}_2$  (grün, Eintrag 00-041-1171 der PDF-2 Datenbank (ICDD)). Mit \* markierte Reflexe gehören zum internen Standard (Gold), mit \* markierte Reflexe sind bedingt durch den Probenträger (Eisenlegierung).

eine Gitterkontraktion. Dies ist bedingt durch den Einbau des im Vergleich zum Uran im Durchmesser kleineren Plutoniums in die Fluoritstruktur.

### 4.8.3 Thermische Behandlung der Uran-Americium Kerne

Die thermische Behandlung der Uran-Americium Kerne erfolgte analog zu der der Uran-Plutonium Kerne (vgl. Abschnitt 4.8.2). Die Ergebnisse der TG-DTA Untersuchungen für Trocknung und reduktive Kalzinierung sind in den Abbildungen 4.52 und 4.53 gezeigt.

Eine Massenabnahme von 4 % deutet auf die Abgabe von Wasser hin. Zu erwarten wäre ein Wert um etwa 12 %. Durch den Zerfall der Gele hatte bereits eine stärkere Trocknung bei Raumtemperatur stattgefunden. Das anfängliche überschwingen der TG Kurve ist durch den Handschuhboxbetrieb bedingt (vgl. Abschnitt 4.8.2). Die DTA Kurve zeigt keine Peaks, die auf Reaktionen oder Phasenumwandlungen deuten.

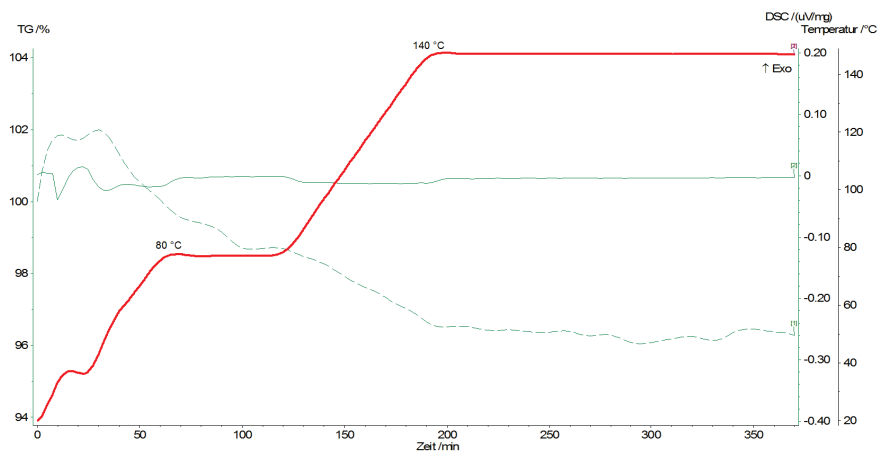


Abbildung 4.52: TG-DTA Messung der U-Am Probe Nr. 16 (10 % Am, R(HMTA) = 2,2). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18.  $T_{\max} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Luft; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DTA, rote Linie: Temperaturprofil.

Bei der reduktiven Kalzinierung (vgl. Abbildung 4.53) setzt sich der Trocknungsvorgang fort und wird begleitet durch Sauerstoffverlust. Ebenso wie bei der Untersuchung von Uran-Plutonium Gelen (vgl. Abschnitt 4.8.2) kommt es zu einem weiteren Gewichtsverlust von 11 %. Ein exothermer Peak der DTA Kurve bei  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  deutet auf die Phasenumwandlung zur Fluoritstruktur hin. Im weiteren Verlauf ergeben sich keine zusätzlichen Veränderungen. Unregelmäßigkeiten der TG Kurve sind durch den Handschuhboxbetrieb bedingt.

Nach der TG-DTA Untersuchung wurde eine röntgendiffraktometrische Messung des Probenmaterials durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.54 dargestellt. Die gemessenen Reflexe liegen zwischen den jeweiligen Referenzdaten für Uran- und Americiumdioxid. Dies deutet auf Bildung eines Uran-Americium-Mischkristalls hin, dessen Gitter auf Grund von Americiumeinbau verzerrt ist. Anhaltspunkte für weitere Phasen, außer den Reflexen des internen Standards (Gold) und des Probenträgers (Eisenlegierung), konnten in der Probe nicht nachgewiesen werden.

Analog zu den Versuchen mit Uran-Plutonium Kernen konnte auch beim Uran-Americium System ein direkter Phasenübergang von einer hexagonalen zu einer Fluoritstruktur erreicht werden. Eine leichte Reflexverschiebung hin zu größeren  $2\theta$ -Werten spricht wie beim Uran-Plutonium System für einen Einbau des Americiums in das Gitter. Die Kristallitgröße wurde mit  $LVol = 5,3\text{ nm}$  bestimmt (Methode: Vgl. technische Referenz zum Programm „Topas 4“, Bruker GmbH).

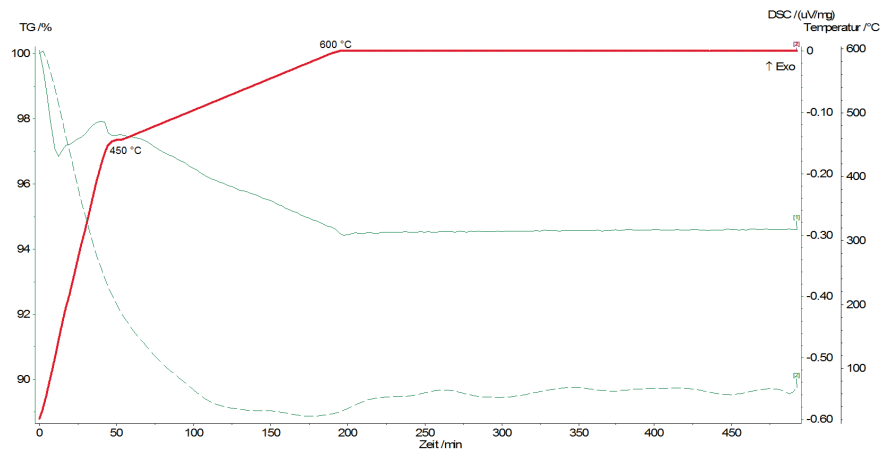


Abbildung 4.53: TG-DTA Messung der U-Am Probe Nr. 16 (10 % Am,  $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18.  $T_{\text{max}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Formiergas; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DTA, rote Linie: Temperaturprofil.

Da jedoch nur Bruchstücke von Kernen zur Verfügung standen, kann nicht davon ausgegangen werden, dass ein integerer Kern zwangsläufig gleiches Verhalten zeigt. Bei integeren Kernen sind durch das größere Volumen Temperaturgradienten in der Probe zu erwarten. Auch können im Innern entstehende Gase schlechter abgeleitet werden. Dies könnte zu zusätzlicher Beanspruchung der Integrität mit resultierender Rissbildung führen.

Mit den in dieser Arbeit angewendeten Methoden der thermischen Behandlung ergeben sich Möglichkeiten zu Vermeidung einer intermediären orthorhombischen Phase. Es wurde gezeigt, dass für ein Uran-Americium-System, ebenso wie für ein Uran-Neodym- und Uran-Plutonium-System mit jeweils 10 % Stoffmengenanteil des trivalenten f-Elements, eine direkte Überführung in einen Mischkristall mit Fluoritstruktur möglich ist. Im Rahmen eines auf interner Gelierung basierenden Konversionsprozesses wird hierdurch ein Beitrag zum Erhalt von integeren keramischen Brennstoffkernen geleistet.

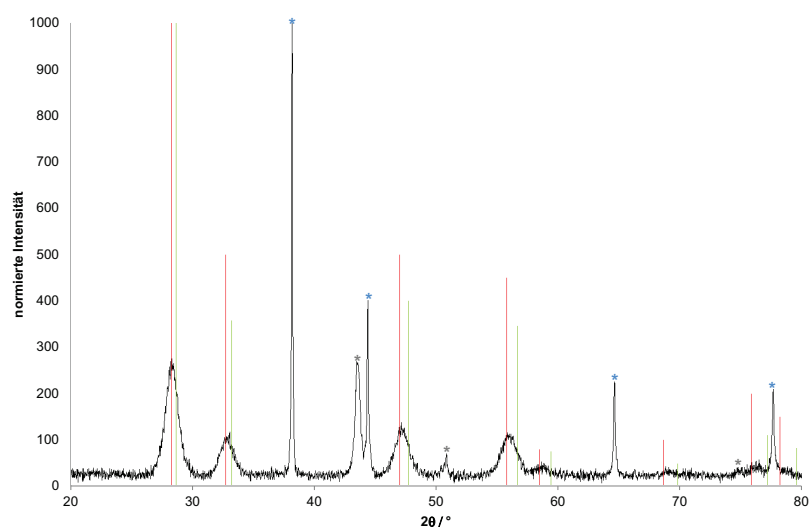


Abbildung 4.54: Diffraktogramm (schwarz) der U-Am Probe Nr. 16 (10 % Am,  $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. Reduktive Kalzinierung bei 600 °C, unterlegt mit Referenzreflexen für  $\text{UO}_2$  (rot, Eintrag 00-041-1422 der PDF-2 Datenbank (ICDD)) und  $\text{AmO}_2$  (grün, Eintrag 00-075-2012 der PDF-2 Datenbank (ICDD)). Mit \* markierte Reflexe gehören zum internen Standard (Gold), mit \* markierte Reflexe sind bedingt durch den Probenträger (Eisenlegierung).



## 5 Fazit

### 5.1 Zusammenfassung

Das Partitioning & Transmutation Konzept bietet im Rahmen der Energierzeugung durch Kernkraftwerke Möglichkeiten zur Minimierung von langzeitsicherheitsrelevanten radioaktiven Abfällen. Nach der zusätzlichen Abtrennung der minoren Actinoiden Neptunium, Americium, Curium und Californium werden diese in eine keramische Matrix eingebaut und mit schnellen Neutronen bestrahlt. Hierdurch findet die Transmutation genannte Umwandlung dieser Actinoiden in Elemente mit geringerem radioaktivem Risikopotential statt. Die Herstellung von entsprechenden keramischen Brennstoffmatrizes, die die minoren Actinoiden für einen Transmutationsschritt enthalten, ist Gegenstand aktueller Forschung.

Aufbauend auf den bereits verfügbaren Erkenntnissen über die Herstellung von Uran-kernen durch das Verfahren der interne Gelierung, wurden in dieser Arbeit Untersuchungen zum Einbau von dreiwertigen f-Elementen in eine Uranoxidmatrix durchgeführt.

Zunächst wurde mit computergestützten Berechnungen die Speziation in Uran(VI)-, Neodym(III)-, Plutonium(III)- und Americium(III)-Lösungen sowie deren Mischungen betrachtet. Hieraus ergab sich eine gute Vergleichbarkeit der Hydrolyseeigenschaften der betrachteten dreiwertigen f-Elemente in einer Uranlösung. An diese Ergebnisse wurde zur Überprüfung experimentell durch Titrations und UV-Vis Messungen angeknüpft. Es zeigten sich gute Übereinstimmungen mit den durchgeführten Berechnungen. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden Versuche zum Gelierungsverhalten von Uran(VI)-Neodym(III) Lösungen durchgeführt und eine Optimierung der Gelierungsparameter vorgenommen.

Um den Einfluss von hohen Strahlenfeldern auf die Gelierungschemie zu untersuchen, wurden mit Lösungen der Gelierungschemikalien Bestrahlungsexperimente durchgeführt. Die Lösungen wurden anschließend charakterisiert. Es ergab sich eine hohe Stabilität der Chemikalien bei einer realistischen kumulierten Dosis.

Zusätzlich wurde ein zuverlässiges Verfahren zur Verringerung der Säurestärke einer Uranylнитratlösung, speziell im Kontext der internen Gelierung, entwickelt. Hierdurch war es möglich, die notwendigen Einsatzmengen der Gelierungskemikalien Harnstoff und Hexamethylenetetramin zu reduzieren. Eine Zugabe dieser Chemikalien in fester Form kombiniert mit dem Einsatz von Uranylнитratlösung mit reduzierter Säurestärke ermöglichte durch geringere Volumenzunahme der Präkursorlösung eine effektive Metallionenkonzentration von bis zu 1,65 mol/L. Übliche, in der Literatur angegebenen Werte, liegen bei maximal 1,5 mol/L. Die Gelierung von in dieser Art hergestellten Präkursorlösungen in heißem Silikonöl konnte mit einem Uran-Neodym System mit 10 % Neodymanteil und einem HMTA/Metallionen Verhältnis von 1,35 erfolgreich durchgeführt werden. In der Literatur genannte Werte für dieses Verhältnis betragen bis zu 2,2. Hierdurch konnten Gele mit höherer Metallbeladung und guter Integrität hergestellt werden. Anschließende Waschschrirte zeigten dies durch nicht nachweisbare Waschverluste.

Die Ergebnisse dieser Versuche flossen in Gelierungsexperimente mit Uran(VI)-Plutonium(III) und Uran(VI)-Americium(III) Lösungen ein. Auf Basis der bereits ermittelten Gelierungsparameter konnten erfolgreich Uran-Plutonium Gelkerne mit 5 % bis 45 % Plutoniumanteil hergestellt werden. Versuche zur Herstellung von Uran-Americium Gelkernen mit gleichen Parametern verdeutlichten Probleme, die durch radiolytische Effekte auf Grund der hohen Radioaktivität des Americiums auftraten. Gelkerne konnten zwar hergestellt werden, zerfielen jedoch bei den Waschschrirten, lösten sich allerdings nicht auf.

Die hergestellten Uran-Neodym, Uran-Plutonium und Uran-Americium Gele wurden thermisch behandelt und charakterisiert um eine Verfahrensoptimierung und eine Untersuchung der Mechanismen vornehmen zu können. Es ergab sich, dass nicht nur Trocknung, Kalzinierung und Sinterung aufeinander abgestimmt sein müssen, um eine Rissbildung bei den Kernen zu vermindern oder zu verhindern. Ebenso ist die anfängliche Solformulierung ein wichtiger Parameter für die spätere Integrität der Keramiken. Durch die Verlegung der Reduktion des Uran(VI) zu Uran(IV) in den Kalzinierungsschrirte, konnte die Bildung einer intermediären, orthorhombischen Gitterstruktur umgangen werden. Hierdurch wird eine geringere Belastung auf die Struktur der uranbasierten Keramiken ausgeübt, wodurch das Risiko von Rissbildung während der thermischen Behandlung weiter verringert werden kann.

Es zeigte sich, dass ein umfassendes Verständnis der chemischen und physikalischen Vorgänge aller bei der Gelierung beteiligten Schrirte notwendig ist, um eine integere

uranbasierte Keramik zu erhalten. An die in der Literatur dokumentierten Erkenntnisse wurde experimentell angeknüpft und es wurde begonnen durch Berechnungen ein besseres Verständnis der stattfindenden Hydrolysereaktionen bei der internen Gelierung zu entwickeln. Neuartige Verfahren zur Herstellung von insbesondere Uran-Plutonium und Uran-Americium Gelen wurden untersucht und erfolgreich umgesetzt.

## 5.2 Ausblick

Die durch diese Arbeit gewonnenen Erkenntnisse demonstrieren das Potential der internen Gelierung im Kontext neuartiger Konzepte der Kernbrennstoffherstellung und eines neuen Weges der nuklearen Endlagerungsstrategie.

Es wurde hierbei deutlich, dass insbesondere „ab initio“ Vorhersagen von passenden Gelierungsparametern für eine Stammlösung noch nicht möglich sind. Weitere Bemühungen sollten unternommen werden, um Modelle zu entwickeln mit denen verlässlich das Gelierungsverhalten der Lösungen vorhergesagt werden kann. Hierfür sind zusätzliche Grundlagenuntersuchungen zur Bestimmung von Speziation, Reaktionskinetiken und -mechanismen bei der internen Gelierung notwendig.

Eine genaue Kontrolle der Säurestärke, der Oxidationsstufen sowie den damit verbundenen Hydrolyseeigenschaften der Elemente in der Stammlösung ist Voraussetzung für einen erfolgreichen Konversionsprozess. Da diese Parameter in der Realität stark von den vorgeschalteten Abtrennprozessen abhängig sind, muss auf chemische Kompatibilität zwischen Abtrennung und Konversion überprüft werden.

Auch der Einfluss von stark radioaktiven Nukliden auf die Chemie der Gelierung bedarf weiterer Untersuchungen. Ein diesbezügliches Verständnis ist eine Grundvoraussetzung für Aussagen über die Robustheit dieses Prozesses mit Hinblick auf eine industrielle Adaption.

Rissbildung bei der thermischen Behandlung von Gelkernen ist nach wie vor nicht vollständig zu verhindern. Es müssen weitere Verfeinerungen für das Tempervverfahren im Einklang mit den Gelierungsparametern eingebracht werden.

Abschließend muss im Vergleich mit anderen Konversionsverfahren beurteilt werden ob eine großtechnische Umsetzung im Kontext einer homogenen Rezyklierung realistisch ist, da bei allen Vorteilen dieses Verfahrens nicht zuletzt auch die Umsetzbarkeit in einem absehbaren Zeitraum eine große Rolle spielt.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema eines Druckwasserreaktors [2]. . . . .	16
2.2	Brennstoffkreislauf mit Wiederaufarbeitung. . . . .	18
2.3	Radiotoxizitätsverlauf der Bestandteile von eingesetzten Brennelementen [15]. . . . .	21
2.4	Klassifizierung von radioaktiven Abfällen nach ihrer Aktivität (vgl. [22])	25
2.5	Fließschema der Verglasungsanlage Karlsruhe (VEK) [23]. . . . .	27
2.6	UV-Vis Absorptionsspektrum von Nd(III) in Wasser (durchgezogene Linie) und Methanol (unterbrochene Linie) [37]. . . . .	33
2.7	UV-Vis Absorptionsspektrum von $\text{UO}_2^{2+}$ in wässriger Lösung [38]. . . .	34
2.8	UV-Vis Absorptionsspektren von Plutonium in verschiedenen Oxidationsstufen in wässriger Lösung [40]. . . . .	35
2.9	UV-Vis Absorptionsspektrum von Am(III) in wässriger Lösung [40]. . .	35
2.10	Speziationsdiagramm für $(\text{UO}_2)_n(\text{OH})_q$ bei 25 °C und $I = 0,1 \text{ mol/kg}$ , $[\text{UO}_2^{2+}] = 0,475 \text{ mmol/kg}$ [41]. . . . .	37
2.11	Übersicht verschiedener Verfahren zur Brennstoffherstellung [33]. . . .	41
2.12	Externe Zirkoniumgelierung. . . . .	43
2.13	Schema des Jülicher Prozesses der externen Gelierung [58]. . . . .	44
2.14	Harnstoff (links) und HMTA (rechts). . . . .	45
2.15	Interne Urangelierung. . . . .	45
2.16	Schema eines Prozesses zur internen Gelierung [60]. . . . .	46
2.17	Fließbilder des KEMA und des H-Prozesses [51, 60]. . . . .	47
2.18	Flussdiagramme zur thermischen Behandlung von uranbasierten Gelen.	52
2.19	Phasendiagramm des Systems U-O für 24,5 - 35 At % U, $p(\text{O}_2) = 10^5 \text{ Pa}$ [71]. . . . .	53
3.1	Gelierungssäule für Uran- und Uran-Neodym-Gelierung ( $h = 28 \text{ cm}$ , Innendurchmesser = 5 cm). . . . .	60
3.2	Allgemeine Darstellung der Arbeitsschritte zur internen Gelierung. . . .	60

3.3	Schematische Darstellung der Gelierungssäule für Handschuhbox-Experimente (Uran-Plutonium- & Uran-Americium-Kerne). . . . .	62
3.4	Fotografie der aufgebauten Gelierungsapparatur in einer Handschuhbox. . . . .	63
4.1	Speziationsdiagramm Uranylнитratlösung, 2 mol/L, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$ mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-U-Gehalts. . . . .	66
4.2	Speziationsdiagramm Neodymnitratlösung, 0,2 mol/L, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$ mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-Nd-Gehalts. . . . .	67
4.3	Speziationsdiagramm Plutoniumnitratlösung, 0,2 mol/L, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$ mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-Pu-Gehalts. . . . .	67
4.4	Speziationsdiagramm Americiumnitratlösung, 0,2 mol/L, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$ mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-Am-Gehalts. . . . .	68
4.5	Speziationsdiagramm Uranyl- und Neodymnitratlösung 2 mol/L, 10 % Nd, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$ mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-U-Gehalts. . . . .	69
4.6	Speziationsdiagramm Uranyl- und Neodymnitratlösung 2 mol/L, 10 % Nd, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$ mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-Nd-Gehalts. . . . .	69
4.7	Speziationsdiagramm Uranyl- und Plutoniumnitratlösung 2 mol/L, 10 % Nd, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$ mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-Pu-Gehalts. . . . .	70
4.8	Speziationsdiagramm Uranyl- und Americiumnitratlösung 2 mol/L, 10 % Nd, ohne Berücksichtigung der Ionenstärke, quantitativ auftretende Spezies ( $> 10^{-2}$ mol/L) bezogen auf Anteile des Gesamt-Am-Gehalts. . . . .	70
4.9	UV-Vis Spektrum Uranylнитrat (UN), UN & Harnstoff, UN & HMTA. . . . .	72
4.10	UV-Vis Spektrum Neodymnitrat (Nd), Nd & Harnstoff, Nd & HMTA. . . . .	72
4.11	UV-Vis Spektrum 95 % Uranylнитrat und 5 % Pu(III)-Nitrat (U/Pu) , U/Pu & Harnstoff, U/Pu & HMTA. . . . .	73
4.12	Titrationsskurven von Uranylнитrat (UN), auch als Gemisch mit 10 % Stoffmengenanteil Neodymnitrat (UN <sub>0,9</sub> Nd <sub>0,1</sub> ) und vorneutralisiert mit 0,45 mol Ammoniak pro mol Metallionen (Me). $[U]+[Nd] = 2,1$ mol/L. . . . .	74

4.13	pH-Isothermen zu Versuchen Nr. 1 & 2 (vgl. Tabelle 4.2), [HMTA] = 1 mol/L, $[H^+] = 0,5$ mol/L. . . . .	77
4.14	Gelierungsfeld des Uran Systems nach Vaidya [80], . . . . .	77
4.15	Konduktometrische Messung des Gelierungspunkts. R(Harnstoff) = 1,8, R(HMTA) = 2,2, GP = 28,3 °C. . . . .	79
4.16	Konduktometrisch bestimmtes Gelierungsfeld einer Stammlösung aus Uranylнитrat mit 10 % Stoffmengenanteil Neodymnitrat, [Me] = 2,1 mol/L. Die rote Fläche dient der Verdeutlichung der Darstellung. . . .	80
4.17	Viskosimetrische Messung des Gelierungspunkts. R(Harnstoff) = 1,8, R(HMTA) = 2,2, GP = 26,5 °C. . . . .	81
4.18	Viskosimetrisch bestimmtes Gelierungsfeld einer Stammlösung aus Ura- nylnitrat mit 10 % Stoffmengenanteil Neodymnitrat, [Me] = 2,1 mol/L. Die rote Fläche dient der Verdeutlichung der Darstellung. . . . .	82
4.19	Abhängigkeit des Salpetersäureumsatzes vom Verhältnis zwischen Amei- sensäure und Salpetersäure. . . . .	84
4.20	Octadecylamin (links) und Primene JM-T (rechts, $R_1, R_2, R_3 \triangleq C_{18-24}$ ), M = 297 g/mol. . . . .	85
4.21	Abhängigkeit des pH-Wertes und des Nitrat / Uran Verhältnisses nach der Extraktion in Abhängigkeit der eingesetzten Primene JM-T Menge. [U] = 2,1 mol/L. . . . .	88
4.22	Abhängigkeit des Nitrat / Primene JM-T Verhältnisses in der organi- schen Phase von der eingesetzten Menge Primene JM-T pro Gesamt- nitrat. [U] = 2,1 mol/L, Fehlerbalken entsprechen $1\sigma$ . . . . .	89
4.23	Diffraktogramm von $UO_3$ nach thermischer Behandlung bei 430 °C, unterlegt mit Referenzreflexen für $UO_3$ (rot, Eintrag 00-071-2124 der PDF-2 Datenbank (ICDD)). . . . .	92
4.24	Darstellung der relativen Urankonzentration ( $\frac{[U]}{[U]_0}$ ) über den relativen pH Wert ( $pH_0 - pH$ ) bei portionsweiser Auflösung von $UO_3$ in einer 2,1 molaren Uranylнитratlösung mit pH = 0,28, Fehlerbalken entsprechen der abgeschätzten Messungenauigkeit. . . . .	93
4.25	IR-Spektrum einer HMTA-Harnstofflösung unbestrahlt (oben) und nach einer Strahlendosis von 910 kGy (unten). . . . .	95
4.26	Mögliche Produkte eines radiolytischen HMTA Zerfalls. . . . .	97
4.27	Mögliche Produkte eines radiolytischen Harnstoff Zerfalls. . . . .	97
4.28	An Luft getrocknete Gel-Kerne aus Versuch 2 (vgl. Tabelle 4.12). . . .	99

4.29	Uran Gel-Kerne in der Gelierungssäule (links) und nach dem Waschen (rechts).	101
4.30	An Luft getrocknete Uran Gel-Kerne.	101
4.31	Fotos der U-Nd Gel-Kerne zu Versuch 1 (links) und Versuch 3 (rechts) nach Tabelle 4.13.	102
4.32	UV-Vis Spektrum einer 9,3 % Pu(III) / 0,3 % Pu(IV) / 90,4 % U(VI) Lösung, aufgetragen zusammen mit den entfalteten Spektren und deren Summationskurve.	105
4.33	U/Pu Präkursorlösung aus Versuch Nr. 2 (vgl. Tabelle 4.16) beim Eintropfen in die Gelierungssäule (links) und Gel-Kerne nach dem Waschen (rechts).	108
4.34	U-Am Präkursorlösung beim Eintropfen in die Gelierungssäule (links) und Gel-Partikel beim Waschen in NaOH <sub>aq</sub> (rechts).	111
4.35	UV-Vis Spektrum der feuchten und getrockneten U-Am Gele.	112
4.36	Temperaturverlauf der Kalzinierung bei 800 °C.	114
4.37	REM Bilder der U-Nd Proben Nr. 1 (R(HMTA) = 2,5; links) & Nr. 2 (R(HMTA) = 2,2; rechts). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18.	115
4.38	Diffraktogramm (schwarz) von U-Nd Probe Nr. 2 (R(HMTA) = 2,2, weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18) nach thermischer Behandlung bei 800 °C, unterlegt mit Referenzreflexen für U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (rot, [96]).	116
4.39	Diffraktogramme der bei 800 °C kalzinierten U-Nd Proben Nr. 1 (R(HMTA) = 2,5) & Nr. 2 (R(HMTA) = 2,2). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18.	117
4.40	TG-DSC der Proben Nr. 0 (Uran) & 2 (Uran-Neodym) in Luft bis 800 °C. Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18.	117
4.41	Temperaturverlauf, sowie Ofenatmosphäre bei Kalzinierung und reduktiver Sinterung bei 1300 °C in einem Durchgang.	118
4.42	REM Bilder der U-Nd Proben Nr. 1 (Übersicht: a, vergrößerte Aufnahme der Oberfläche: b), Durchmesser: 1100 µm & Nr. 4 (Übersicht: c, vergrößerte Aufnahme der Oberfläche d), Durchmesser 780 µm, Stammlösung extraktiv denitriert (weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18) nach reduktiver Kalzinierung bei 1300 °C.	119

4.43	Diffraktogramm (schwarz) von U-Nd Probe Nr. 4 (extraktiv denitriert, weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18) nach Kalzinierung bei 800 °C und reduktiver Sinterung bei 1300 °C, unterlegt mit Referenzreflexen für $\text{UO}_2$ (rot, Eintrag 00-041-1422 der PDF-2 Datenbank (ICDD)).	120
4.44	Diffraktogramme der bei 800 °C kalzinierten und bei 1300 °C reduktiv gesinterten U-Nd Proben Nr. 1 ( $R(\text{HMTA}) = 2,5$ ), Nr. 2 ( $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ) & Nr. 4 (extraktiv denitriert, $R(\text{HMTA}) = 1,88$ ). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. *: $\text{UO}_2$ nach Eintrag 00-041-1422 der PDF-2 Datenbank (ICDD), +: $\text{U}_3\text{O}_8$ nach [96].	121
4.45	TG-DSC Messungen der Proben Nr. 0 (Uran, grün), 2 (Uran-Neodym, dunkelrot) & 4 (Uran-Neodym, extraktiv denitriert, blau). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. $T_{\text{max}} = 1300$ °C, in Formiergas; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DSC, rote Linie: Temperaturprofil.	122
4.46	REM Bilder der U-Nd Proben Nr. 1 ( $R(\text{HMTA}) = 2,5$ , links) & 2 ( $R(\text{HMTA}) = 2,2$ , rechts) nach TG-DSC Messung. Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. Atmosphäre: Formiergas, $T_{\text{max}} = 1300$ °C	123
4.47	TG-DSC Messung der U-Nd Probe Nr. 2 ( $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. $T_{\text{max}} = 140$ °C, Luft; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DSC, rote Linie: Temperaturprofil.	124
4.48	TG-DSC Messungen der U-Nd Probe Nr. 2 ( $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. $T_{\text{max}} = 600$ °C, 95 % Ar / 5 % $\text{H}_2$ ; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DSC, rote Linie: Temperaturprofil.	125
4.49	TG-DTA Messung der U-Pu Probe Nr. 10 (10 % Pu, $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. $T_{\text{max}} = 140$ °C, Luft; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DTA, rote Linie: Temperaturprofil.	126
4.50	TG-DTA Messung U-Pu Probe Nr. 10 (10 % Pu, $R(\text{HMTA}) = 2,2$ ). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. $T_{\text{max}} = 600$ °C, 95 % Ar / 5 % $\text{H}_2$ ; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DTA, rote Linie: Temperaturprofil.	127



4.51	Diffraktogramm (schwarz) der U-Pu Probe Nr. 10 (10 % Pu, R(HMTA) = 2,2). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. Reduktive Kalzinierung bei 600 °C, unterlegt mit Referenzreflexen für $\text{UO}_2$ (rot, Eintrag 00-041-1422 der PDF-2 Datenbank (ICDD)) und $\text{PuO}_2$ (grün, Eintrag 00-041-1171 der PDF-2 Datenbank (ICDD)). Mit * markierte Reflexe gehören zum internen Standard (Gold), mit * markierte Reflexe sind bedingt durch den Probenträger (Eisenlegierung). . . . .	128
4.52	TG-DTA Messung der U-Am Probe Nr. 16 (10 % Am, R(HMTA) = 2,2). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. $T_{\text{max}} = 140$ °C, Luft; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DTA, rote Linie: Temperaturprofil. . . . .	129
4.53	TG-DTA Messung der U-Am Probe Nr. 16 (10 % Am, R(HMTA) = 2,2). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. $T_{\text{max}} = 600$ °C, Formiergas; unterbrochene Linie: TG, durchgezogene Linie: DTA, rote Linie: Temperaturprofil. . . . .	130
4.54	Diffraktogramm (schwarz) der U-Am Probe Nr. 16 (10 % Am, R(HMTA) = 2,2). Weitere Probeninformationen vgl. Tabelle 4.18. Reduktive Kalzinierung bei 600 °C, unterlegt mit Referenzreflexen für $\text{UO}_2$ (rot, Eintrag 00-041-1422 der PDF-2 Datenbank (ICDD)) und $\text{AmO}_2$ (grün, Eintrag 00-075-2012 der PDF-2 Datenbank (ICDD)). Mit * markierte Reflexe gehören zum internen Standard (Gold), mit * markierte Reflexe sind bedingt durch den Probenträger (Eisenlegierung). . . . .	131

# Tabellenverzeichnis

2.1	Annual Limits on Intake of Radionuclides by Workers (ALI) von aus- gesuchten Actinoiden und Spaltprodukten in hochradioaktivem Abfall bei Inkorporation durch Verschlucken [14]. . . . .	20
2.2	Zusammensetzung bestrahlter Brennelemente nach [1], Abbrand: 50 GWt/T <sub>SM</sub> . . . . .	21
2.3	Ausschnitt des PSE - f-Elemente mit Elektronenkonfiguration. . . . .	31
2.4	Oxidationsstufen der Actinoide bis Curium (Seltene Oxidationsstufen in Klammern) [8]. . . . .	32
2.5	Hydrolysekonstanten für (UO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> (OH) <sub>q</sub> bei 25 °C und I = 0 [41]. . . . .	37
2.6	Hydrolysekonstanten für (Me)(OH) <sub>q</sub> <sup>3-q</sup> bei 25 °C. Me = Nd <sup>3+</sup> , Pu <sup>3+</sup> , Am <sup>3+</sup> [40, 42]. . . . .	38
3.1	Verwendete Chemikalien . . . . .	55
4.1	Äquivalenzpunkte der Titrationen aus Abbildung 4.12 . . . . .	75
4.2	pH-Isothermen bei 22, 50 und 90 °C mit unterschiedlichen Konzentra- tionen von Harnstoff und HMTA in 0,5 molarer Salpetersäure. Ver- suchsdauer: 80 min. . . . .	76
4.3	Löslichkeit von Octadecylamin in verschiedenen organischen Lösungs- mitteln. . . . .	85
4.4	Versuche zur Nitratextraktion mit 0,1 mol/L Octadecylamin in Chlo- roform, V <sub>aq</sub> = V <sub>org</sub> , Kontaktierungszeit: 10 min. . . . .	86
4.5	Versuche zur Nitratextraktion mit Primene JM-T (Primene) in 75 % Xylol / 25 % Dodecan (LSM), V <sub>aq</sub> = V <sub>org</sub> , wässrige Phase: 2,1 mol/L Uranylinitrat. . . . .	87
4.6	Versuche zur Nitratextraktion mit 1 mol/L Primene JM-T in TPH als organische und 2,1 mol/L Uranylinitratlösung als wässrige Phase, V <sub>aq</sub> = 1 mL, Kontaktierungszeit: 60 min. . . . .	87

4.7	Charakterisierung der Produktlösung nach Auflösung von $U_3O_8$ in Salpetersäure . . . . .	90
4.8	Mengen für die portionsweise Auflösung von $UO_3$ in einer 2,1 molaren Uranylнитratlösung . . . . .	92
4.9	Bestrahlungsproben und kumulierte Dosen. . . . .	94
4.10	Wellenzahlen der IR Absorptionsbanden von Probe Nr. 9 (vgl. Tabelle 4.9) im Vergleich zu Literaturwerten. Bereich: $500 - 2000\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	96
4.11	Formiat- und Acetatkonzentrationen von unbestrahlten und mit 910 kGy bestrahlten HMTA-Harnstofflösungen. Bestimmung durch Kapillarelektrophorese, Probennummer nach Tabelle 4.9. . . . .	98
4.12	Versuche zur internen Gelierung nach Collins & Vaidya [62,80] $[U]_0 = 2,1\text{ mol/L}$ ; $[HMTA] = [Harnstoff] = 3,15\text{ mol/L}$ ; $R = [Harnstoff, HMTA]/[U]$ . . . . .	99
4.13	Versuche zur internen Gelierung $[Me]_0 = 2,28\text{ mol/L}$ (Me: 90 % U / 10 % Nd); $[Harnstoff]/[Me] = 1,8$ ; $R(HMTA) = [HMTA]/[Me]$ , Trocknungszeit 2 Tage. . . . .	102
4.14	Versuche zur internen Gelierung mit denitrierter Stammlösung; $[Me]_0 = 2,28\text{ mol/L}$ (Me: 90 % U / 10 % Nd); $R(Harnstoff) = [Harnstoff]/[Me]$ ; $R(HMTA) = [HMTA]/[Me]$ ; $R(Nitrat) = [Nitrat]/[Me]$ ; Trocknungszeit 2 Tage. . . . .	103
4.15	Parameter der hergestellten U(VI)-Pu(III)-Lösungen. $[U]_0 = 2,89\text{ mol/L}$ , $pH = 1,86$ ; $[Pu(IV)]_0 = 2,02\text{ mol/L}$ , $[H]_0 = 0,79\text{ mol/L}$ . . . . .	106
4.16	Versuche zur internen Gelierung ; $[Harnstoff]/[Me] = 1,8$ ; $R(HMTA) = [HMTA]/[Me]$ , Stammlösungen nach Tabelle 4.15. . . . .	107
4.17	Herstellung einer U(VI)-Am(III) Stammlösung. Charakterisierung der intermediären Lösungen und des finalen Produkts. . . . .	109
4.18	Verfügbare Proben für die thermische Behandlung, $R(Harnstoff) = [Harnstoff]/[Me]$ ; $R(HMTA) = [HMTA]/[Me]$ . . . . .	113
4.19	Bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ kalzinierte Proben, Probennummer nach Tab. 4.18. . . . .	115

# Literaturverzeichnis

- [1] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION: *World Nuclear Power Reactors & Uranium Requirements*. [www.world-nuclear.org](http://www.world-nuclear.org). Version: 2011
- [2] SAN-JOSE ; NIABOT: *Kernkraftwerk mit Druckwasserreaktor*. [http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Kernkraftwerk\\_mit\\_Druckwasserreaktor.svg&filetimestamp=20090701213611](http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Kernkraftwerk_mit_Druckwasserreaktor.svg&filetimestamp=20090701213611). Version: 2009
- [3] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION: *Safety of Nuclear Power Reactors*. <http://www.world-nuclear.org/info/inf06.html>. Version: 2011
- [4] CZAKAINSKI, M. ; KERNENERGIE, Informationskreis (Hrsg.): *Der Reaktorunfall in Tschernobyl - Ursachen, Hintergründe, Folgen und Lehren* -. INFORUM Verlags- und Verwaltungs GmbH, 1996
- [5] U.S. NRC: *Backgrounder on the Three Mile Island Accident* / U.S. Nuclear Regulatory Commission. 2009. – Forschungsbericht
- [6] WAKEFORD, R.: The Windscale reactor accident - 50 years on. In: *Journal of Radiological Protection* 27 (2007), S. 211–215
- [7] LIESER, Karl H.: *Einführung in die Kernchemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1991
- [8] LIESER, Karl H.: *Nuclear and Radiochemistry*. WILEY-VCH, 2001
- [9] CHOPPIN, Gregory R. ; LILJENZIN, Jan-Olov ; RYDBERG, Jan: *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. Butterworth-Heinemann, 2002
- [10] GENERATION IV INTERNATIONAL FORUM: *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems*. <http://www.gen-4.org/Technology/roadmap.htm>. Version: 2002

- [11] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: *Mittlere effektive Dosis der Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2009*. [www.bfs.de](http://www.bfs.de). Version: 2009
- [12] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT: *Dosisfaktoren, Anhang zur Richtlinie für die Ermittlung der Körperdosen bei innerer Strahlenexposition gemäß den §§ 63 und 63a der Strahlenschutzverordnung (Berechnungsgrundlage)*. <http://www.verwaltungsvorschriften-im-internet.de/pdf/BMU-RS-19970313-KF-A003.pdf>. Version: 1997
- [13] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT: *Richtlinie für die Ermittlung der Körperdosen bei innerer Strahlenexposition gemäß den §§ 63 und 63a der Strahlenschutzverordnung (Berechnungsgrundlage)*. [http://www.verwaltungsvorschriften-im-internet.de/bsvvwbund\\_13031997\\_RSII3155601.htm](http://www.verwaltungsvorschriften-im-internet.de/bsvvwbund_13031997_RSII3155601.htm). Version: 1997
- [14] ICRP: Appendix A: Secondary limits based on the 1990 recommendations. In: *Annals of the ICRP* 21(4) (1991), S. 5–41
- [15] PHLIPPEN, P.W. ET AL.: Gefährdungspotential radioaktiver Abfälle. In: *ATW* 6 (1995), S. 384–389
- [16] NABET, Sherif Abdel Hamid H.: *Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren*, Forschungszentrum Jülich, Diss., 2004
- [17] NUCLEAR ENERGY AGENCY: 1° Phase P&T Systems Study Status and Assessment Report on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation / NEA. 1999. – Forschungsbericht
- [18] FELDHAUS, Peter: *Valenzstabilisierung von Neptunium in salpetersauren Medien bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente*, Forschungszentrum Jülich, Diss., 1996
- [19] GEIST, A. ET AL.: 6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5, 6,7,8-tetra-hydro-benzol[1,2,4]triazin-3-yl)[2,2'] bipyridine, an effective Extracting Agent for the Separation of Americium(III) and Curium(III) from the Lanthanides. In: *Solvent Extr. Ion Exch.* 24 (2006), S. 463–483

- [20] MODOLO, G. ET AL.: Development of a TODGA based Process for Partitioning of Actinides from a PUREX Raffinate Part I: Batch Extraction Optimization Studies and Stability Tests. In: *Solvent Extr. Ion Exch.* 25 (2007), S. 703–721
- [21] IAEA: Spent Fuel Reprocessing Options / IAEA. 2008. – Forschungsbericht
- [22] VGB POWERTECH E.V.: *Entsorgung von Kernkraftwerken*. <http://www.vgb.org>. Version: 2004
- [23] WAK GMBH, KARLSRUHE: *Fließschema der Verglasungsanlage Karlsruhe*
- [24] DONALD, I.W. ; METCALFE, B.L. ; TAYLOR, R.N.J.: The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. In: *J. Mater. Sci.* 32 (1997), S. 5851–5887
- [25] LOPEZ, C. ; DESCHANELS, X. ; BART, J.M. ; BOUBALS, J.M. ; DEN AUWER, C. ; SIMONI, E.: Solubility of actinide waste surrogates in nuclear glasses. In: *J. Nucl. Mater.* 312 (2003), S. 76–80
- [26] MATZKE, HJ. ; SOLOMAH, A. G. ; E., Toscanom ; WALKER, C. T.: Neptunium Doping of the Crystalline Ceramic Waste Form SYNROC B. In: *Advanced Ceramic Materials* 3 (1988), S. 285–288
- [27] LUMPKIN, Gregory R.: Ceramic Waste Forms for Actinides. In: *Elements* 2 (2006), S. 365–372
- [28] EWING, Rodney C.: Safe management of actinides in the nuclear fuel cycle - Role of mineralogy. In: *Comptes Rendus Geoscience* 343 (2011), S. 219–229
- [29] EWING, R.C. ; WEBER, W.J. ; LIAN, J.: Nuclear waste disposal-pyrochlore ( $A_2B_2O_7$ ): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and minor actinides. In: *J. Appl. Phys.* 9 (11) (2004), S. 5949–5971
- [30] WEBER, William J. ; NAVROTSKY, Alexandra ; STEFANOVSKY, Sergey ; VANCE, Eric R. ; VERNAZ, Etienne: Materials Science of High-Level Nuclear Waste Immobilization. In: *MRS Bulletin* 34 (2009), S. 46–53
- [31] BENAY, G.: *Fabrication of zirconia based ceramics by internal gelation for conversion of trivalent actinides*, RWTH Aachen, Diss., 2008

- [32] SALVATORE, M. ; PALMIOTTI, G.: Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges. In: *Progress in Particle and Nuclear Physics* 66 (2011), S. 144–166
- [33] IAEA: Status of Minor Actinide Fuel Development / IAEA. 2009. – Forschungsbericht
- [34] HOLLEMAN, A. F. ; WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. deGruyter, 1995
- [35] RIEDEL, Erwin ; JANI, Christoph: *Anorganische Chemie*. deGruyter, 2002
- [36] PUIGDOMENECH, I. ET AL: *HYDRA: Hydrochemical Equilibrium Constant Database*. <http://www.kemi.kth.se/medusa/>. Version: 2011
- [37] SINHA, S. P.: Spectroscopic investigations of some neodymium complexes. In: *Spectrochimica Acta* 22 (1965), S. 57–62
- [38] MEINRATH, G.: Uranium(VI) speciation by spectroscopy. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 224 (1997), S. 119–126
- [39] HAYNES, William M.: *Handbook of Chemistry & Physics*. Taylor & Francis, 2010  
<http://www.hbcpnetbase.com/>
- [40] MORS, L. (Hrsg.) ; EDELSTEIN, N. (Hrsg.) ; FUGER, J. (Hrsg.) ; KATZ, J. (Hrsg.): *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Springer Science + Business Media B.V., 2008
- [41] PALMER, D. ; NGUYEN-TRUNG, C.: Aqueous Uranyl Complexes. 3. Potentiometric Measurements of the Hydrolysis of Uranyl(VI) Ion at 25 °C. In: *J. Solution Chem.* 24 (1995), S. 1281–1291
- [42] NECK, V. ; ALTMAIER, M. ; RABUNG, T. ; LÜTZENKIRCHEN, J. ; FANGHÄNEL, T.: Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl<sub>2</sub>, and CaCl<sub>2</sub> solutions: Solubility, hydrolysis, and ternary Ca-M(III)-OH complexes. In: *Pure Appl. Chem.* 81 (2009), S. 1555–1568
- [43] ERIKSSON, G.: An Algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase Equilibria. In: *Anal. Chim. Acta* 112 (1979), S. 375–383

- [44] PUIGDOMENECH, I.: INPUT, SED, and PREDOM: Computer programs drawing equilibrium diagrams / Royal Institute of Technology (KTH), Dept. Inorg. Chemistry. 1983. – Forschungsbericht
- [45] PUIGDOMENECH, I.: Windows software for the graphical presentation of chemical speciation. In: *219th ACS National Meeting. Abstracts of Papers, Vol.1. Amer. Chem. Soc. I San Francisco, Ca, March 26-30, 2000*, 2000
- [46] IAEA: Status and Advances in MOX Fuel Technology / IAEA. 2003. – Forschungsbericht
- [47] POUCHON, M. A. ; NAKAMURA, M. ; HELLWIG, Ch. ; INGOLD, F. ; DEGUELDRE, C.: Cermet sphere-pac concept for inert matrix fuel. In: *Journal of Nuclear Materials* 319 (2003), 37 - 43. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0022-3115\(03\)00131-4](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0022-3115(03)00131-4). – DOI DOI: 10.1016/S0022-3115(03)00131-4. – ISSN 0022-3115. – Proceedings of the 8th Inert Matrix Fuel Workshop
- [48] IAEA: Nuclear Fuel Cycle Information System / IAEA. 2009. – Forschungsbericht
- [49] DEPTULA, A. ; MAJANI, C.: Sol-Gel Processes and their Applications / ENEA. 1986. – Forschungsbericht
- [50] VAIDYA, V. N.: Status of sol-gel process for nuclear fuels. In: *J. Sol-Gel Technol.* 46 (2008), S. 369–381
- [51] BRUGGHEN, F. W. d. ; HERMANS, Marie E. A. ; KANIJ, J. B. W. ; NOOTHOUT, Arend J. ; PLAS, Theo Van d. ; SLOOTEN, H. S. G.: Sol-gel processes for the preparation of spherical thorium-containing fuel particles / Keuring Electrotech. Mater. N. V. Arnhem. 1968. – Forschungsbericht
- [52] GRANDJEAN, Stephane ; ARAB-CHAPELET, Benedicte ; ROBISSON, Anne-Charlotte ; PICART, Sebastien ; DANCAUSSE, Jean-Philippe ; BARON, Pascal ; BROSSARD, Philippe ; WARIN, Dominique: Synthesis of mixed actinide compounds by hydrometallurgical co-conversion methods. In: *7th International Conference on Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems*, American Nuclear Society, 2007, S. 98–105
- [53] DEPTULA, A. ; BRYKALA, M. ; LADA, W. ; OLCZAK, T. ; WAWSZCZAK, D. ; MODOLO, G. ; DANIELS, H. ; CHMIELEWSKI, A. G.: Synthesis of Uranium Dioxides



- by Complex Sol-Gel Processes (CSGP). In: *Proceedings of the 3rd international Conference on Uranium*, 2010
- [54] NICKEL, H.: Entwicklung von beschichteten Brennstoffteilchen / Kernforschungsanlage Jülich. 1970. – Forschungsbericht
  - [55] NAEFE, Paul ; ZIMMER, Erich: Preparation of uranium kernels by an external gelation process. In: *Chemical Processing* 42 (1978), S. 163–171
  - [56] FORSTER, Katja: *Herstellung von zirkoniumbasierten Keramiken mittels Sol-Gel Verfahren zur Rezyklierung von Actinoiden*, RWTH Aachen, Diplomarbeit, 2008
  - [57] BENAY, G. ; HUBERT, F. ; MODOLO, G.: Preparation of yttria-stabilized zirconia-ceria kernels as fuel precursors using internal gelation. In: *Radiochim. Acta* 96 (2008), S. 285–291
  - [58] RINGEL, H.D. ; ZIMMER, E.: The external gelation of thorium process for preparation of ThO<sub>2</sub> and (Th,U)O<sub>2</sub> fuel kernels. In: *Nucl. Technol.* 45 (1979), S. 287–297
  - [59] HAMESCH, M.: Untersuchung und Herstellung von kugelförmigen dotierten UO<sub>2</sub>-Brennstoffteilchen / Forschungszentrum Jülich. 1971. – Forschungsbericht
  - [60] FÖRTHMANN, R.: Die chemischen Grundlagen des Hydrolyseverfahrens zur Herstellung sphärischer Kernbrennstoffteilchen / Forschungszentrum Jülich GmbH. 1973. – Forschungsbericht
  - [61] CARMACK, W.J. ; RICHARDSON, W.C. ; HUSSER, D.L. ; MOHR, T.C.: Internal gelation as applied to the production of uranium nitride space nuclear fuel. In: *Space Technology and Applications International Forum-STAIIF* Bd. CP699, 2004, S. 420–426
  - [62] COLLINS, J. L. ; LLOYD, M.H. ; FELLOWS, R.L.: The Basic Chemistry Involved in the Internal-Gelation Method of Precipitating Uranium as Determined by pH Measurements. In: *Radiochim. Acta* 42 (1987), S. 121–134
  - [63] KOBETS, L.V. ; KOSTYUK, N.N.: Complex Formation in the UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System at 25 °C. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 32 (1987), S. 593–595

- [64] HELLER, A. ; BARKLEIT, A. ; BERNHARD, G. ; ACKERMANN, J. U.: Complexation study of europium(III) and curium(III) with urea in aqueous solution investigated by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy. In: *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009), S. 1215–1222
- [65] KING, C.M. ; KING, R.B. ; GARBER, A.R. ; THOMPSON, M.C. ; BUCHANAN, B.R.: Magnetic resonance as a structural probe of a uranium (VI) sol-gel process. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1989
- [66] KOBETS, L.V. ; BEND, N.G. ; BELYACHITS, G.F.: The composition and properties of complexes of uranyl chloride with hexamethylenetetramine. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 34 (1989), S. 1610–1612
- [67] HUNT, R. D. ; COLLINS, J. L.: Uranium kernel formation via internal gelation. In: *Radiochim. Acta* 92 (2004), S. 909–915
- [68] HAAS, P.A. ; BEGOVICH, J.M. ; RYON, A.D. ; VAVRUSKA, J.S.: Chemical flowsheet conditions for preparing urania spheres by internal gelation. In: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980), S. 459–467
- [69] HUNT, R.D. ; MONTGOMERY, F.C. ; COLLINS, J.L.: Treatment techniques to prevent cracking of amorphous microspheres made by the internal gelation process. In: *J. Nucl. Mater.* 405 (2010), Nr. 2, 160 - 164. <http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.jnucmat.2010.08.007>. – DOI DOI: 10.1016/j.jnucmat.2010.08.007. – ISSN 0022–3115
- [70] KUMAR, K. S. ; NAWADA, H.P. ; BHAT, N.P.: Comparative study of thermal decomposition of the sol-gel products of U and Ce by external and internal gelation processes. In: *J. Nucl. Mater.* 321 (2003), S. 263–268
- [71] CHEVALIER, P.-Y. ; FISCHER, E. ; CHEYNET, B.: Progress in the thermodynamic modelling of the O-U binary system. In: *J. Nucl. Mater.* 303 (2002), S. 1–28
- [72] CHEVALIER, P.-Y. ; FISCHER, E.: Thermodynamic modelling of the O-U-Zr system. In: *J. Nucl. Mater.* 257 (1998), S. 213–255
- [73] ALLEN, G.C. ; HOLMES, N.R.: A mechanism for the  $\text{UO}_2$  to  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  phase transformation. In: *J Nucl Mater.* 223 (1995), S. 231–237

- [74] MÜHLING, G. ; SOLL, W.: Plutoniumverteilung in geschmolzenen (U,Pu)O<sub>2</sub> Kernbrennstoffen. In: *J. Nucl. Mater.* 24 (1967), S. 323–327
- [75] KELLER, C. ; BOROUJERDI, A.: Phasengleichgewichte in den Systemen UO<sub>2</sub>-UO<sub>3</sub>-NdO<sub>1,5</sub> und NpO<sub>2+x</sub>-NdO<sub>1,5</sub>. In: *J. inorg. nucl. chem.* 34 (1972), S. 1187–1193
- [76] SATO, N. ; SHINOHARA, G. ; KIRISHIMA, A. ; TOCHIYAMA, O.: Phase Relations of the Oxides in the Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> System. In: *High Temp. Mater. Processes* 29 (2010), S. 461–468
- [77] BARTSCHER, W. ; SARI, C.: A thermodynamic study of the uranium-ameridium oxide U<sub>0,5</sub>Am<sub>0,5</sub>O<sub>2±x</sub>. In: *J. Nucl. Mater.* 118 (1983), S. 220–223
- [78] WIESNER, A. ; KATZ, L. ; CHEN, C.: The impact of ionic strength and background electrolyte on pH measurements in metal ion adsorption experiments. In: *J. Colloid Interface Sci.* 301 (2006), S. 329–332
- [79] KELM, M. ; OSER, B. ; DROBNIK, S. ; BÄHR, W.: Die chemische Denitrierung von salpetersauren schwach- und mittelaktiven Abfallösungen mit Ameisensäure / Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH. 1985. – Forschungsbericht
- [80] VAIDYA, V.N. ; MUKERJEE, S.K. ; JOSHI, J.K. ; KAMAT, R.V. ; SOOD, D.D.: A study of chemical parameters of the internal gelation based sol-gel process for uranium dioxide. In: *J. Nucl. Mater.* 148 (1987), S. 324 – 331
- [81] FÖRTHMANN, R. ; NAOUMIDIS, A. ; NICKEL, H.: Untersuchungen zur Herstellung kugelförmiger Brennstoffteilchen nach einem Sol-Gel-Verfahren / Forschungszentrum Jülich GmbH. 1969. – Forschungsbericht
- [82] WEDLER, Gerd: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1987
- [83] HALASZOVICH, S. ; DIX, S. ; HARMS, R.: Denitrierung und chemische Fällung von mittelaktiven Flüssigabfällen und Konditionierung der hochaktiven Rückstände mittelaktiver Flüssigabfälle unter Einsatz eines Walzentrockners und anschließende Verglasung / Kommission der Europäischen Gemeinschaften. 1987. – Forschungsbericht

- [84] BRAY, L. A.: Denitration of Purex Wastes with Sugar / Hanford Atomic Products Operation. 1963. – Forschungsbericht
- [85] KIM, K.-W. ; HYUN, J.-T. ; LEE, K.-Y. ; LEE, E.-H. ; LEE, K.-W. ; SONG, K.-C. ; MOON, J.-K.: Effects of the different conditions of uranyl and hydrogen peroxide solutions on the behavior of the uranium peroxide precipitation. In: *J. Hazard. Mater.* 193 (2011), S. 52–58
- [86] SMITH, E. L. ; PAGE, J. E.: The acid-binding properties of long-chain aliphatic amines. In: *Journal of the Society of Chemical Industry* 67 (1948), S. 48–51
- [87] BARAN, V. ; STAMBERG, K. ; TYMPL, M. ; KINZELOVA, J.: Uranyl prepared by the internal gelation. Part I. The determination of the gelation regions in uranyl nitrate systems. In: *J. Nucl. Mater.* 58 (1975), S. 59–66
- [88] SCHMID, E. R. ; JÜNGER, E.: Verteilung von Uran(IV) zwischen wässriger Salpetersäure und Lösungen des Nitratsalzes des primären Amins Primene JM-T. In: *Journal of Radioanalytical Chemistry* 13 (1973), S. 349 – 362
- [89] BERTHON, L. ; CHARBONNEL, M.-C.: *Overview of Recent Advances in An(III)/Ln(III) Separation by Solvent Extraction, Chapter 8: Radiolysis of Solvents used in Nuclear Fuel Reprocessing.* Taylor & Francis, 2009
- [90] GRDADOLNIK, J. ; MARECHAL, Y.: Urea and urea-water solutions - an infrared study. In: *J. Mol. Struct.* 615 (2002), S. 177–189
- [91] BERNSTEIN, M. P. ; SANDFORD, S. A. ; ALLAMANDOLA, L. J. ; CHANG, S.: Infrared Spectrum of Matrix-Isolated Hexamethylenetetramine in Ar and H<sub>2</sub>O at Cryogenic Temperatures. In: *J. Phys. Chem.* 98 (1994), S. 12206–12210
- [92] NAVARRO-GONZALES, R. ; NEGRON-MENDOZA, A. ; CHACON, E.: The gamma-Irradiation of aqueous Solutions of Urea. Implications for chemical Evolution. In: *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 19 (1989), S. 109–118
- [93] HUTHMACHER, K. ; MOST, D.: *Cyanuric Acid and Cyanuric Chloride.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2000
- [94] MÜLLER, M. ; ACKER, M. ; TAUT, S. ; BERNHARD, G.: Complex formation of trivalent americium with salicylic acid at very low concentrations. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 286 (2010), S. 175–180

- [95] MINCHER, B. J. ; MODOLO, G. ; MEZYK, S.: Review Article: The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction: 1. Conditions in Acidic Solution and a Review of TBP Radiolysis. In: *Solvent Extr. Ion Exch.* 27 (2009), S. 1–25
- [96] TAYLOR, P. ; WOOD, D. D. ; DUCLOS, A. M.: The early stages of  $U_3O_8$  formation on unirradiated candu  $UO_2$  fuel oxidized in air at 200-300 °C. In: *J. Nucl. Mater.* 189 (1992), Nr. 1, S. 116–123

# Danksagungen

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Odoj, danke ich für seine Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen, dieses Thema bearbeiten zu können. Mein Dank gilt in gleichem Maße Herrn Prof. Dr. Bosbach, dem Direktor des IEK-6 am Forschungszentrum Jülich, für seine Tätigkeit als Gutachter dieser Arbeit sowie dafür, dass diese Dissertation zu großen Teilen in seinem Institut angefertigt werden konnte.

Herrn Dr. Modolo, danke ich für Motivation, intensive fachliche Diskussionen, konstruktive Kritik sowie die Vermittlung von wissenschaftlichen Arbeitstechniken. Herr Dr. Neumeier hat nicht nur auf fachlicher Ebene sondern auch darüber hinaus oft „Licht ins Dunkel“ gebracht. Hierfür und für seine wertvolle Unterstützung in wissenschaftlicher Theorie und Praxis möchte ich mich herzlich bedanken. Durch Herrn Dr. Bukaemskiy habe ich neue Aspekte der Wissenschaft sowie neue Sichtweisen auf Problemstellungen kennengelernt. Für sein Engagement und seine Unterstützung möchte ich danken.

Meinem Betreuer während meines Aufenthalts in Marcoule, Frankreich, Herrn Dr. Grandjean, bin ich dankbar für bestmögliche Unterstützung trotz zum Teil sehr schwieriger Umstände. Die fachlichen Diskussionen haben stets zu neuen Sichtweisen und innovativen Lösungsansätzen für unlösbar erscheinende Probleme geführt. In gleichem Maße möchte ich Herrn Dr. Leturcq meinen Dank aussprechen. Ohne sein großes Engagement auf allen Ebenen hätten die meisten Versuche in den Laboren von Marcoule nicht stattfinden können.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Ekberg und Frau Löfström-Engdahl von der Chalmers Universität in Göteborg für die große Unterstützung bei der Durchführung der Bestrahlungs- und Radiolyseexperimente.

Frau Dr. Hofmann und ihren Kollegen der BIOSPEC Gruppe des Forschungszentrums Jülich danke ich in gleichem Maße für die nachfolgende Analyse der Proben und für produktive Diskussionen.

Allen Kollegen des IEK-6 am Forschungszentrum Jülich möchte ich meinen tiefen Dank für ihre ausnahmslose Unterstützung in jeglicher Hinsicht aussprechen. Es war

eine unvergessliche Zeit, die mich auf allen Ebenen weitergebracht hat. Zu besonderem Dank für ihre Unterstützung im Labor bin ich den Herren Sadowski und Schreinemachers verpflichtet. Allen Doktoranden und Diplomanden des Instituts gilt mein Dank für eine durch mehr als die Wissenschaft und Verträge zusammengehaltene Gemeinschaft.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Europäische Kommission im Rahmen des ACSEPT-Projekts (Vertragsnr.: FP7-CP-2007-211267).

Band / Volume 130

**Development of Thin Film Oxygen Transport Membranes on Metallic Supports**

Y. Xing (2012), iv, 117 pp.

ISBN: 978-3-89336-765-8

Band / Volume 131

**Release of Inorganic Trace Elements from High-Temperature Gasification of Coal**

M. Bläsing (2012), XVIII, 145 pp.

ISBN: 978-3-89336-772-6

Band / Volume 132

**Rauchgasseitige Korrosion Nickelbasislegierungen für zukünftige 700°C-Dampfkraftwerke**

F. Lüttschwager (2012), 145 pp.

ISBN: 978-3-89336-773-3

Band / Volume 133

**In-Situ Raman Spectroscopy: A Method to Study and Control the Growth of Microcrystalline Silicon for Thin-Film Solar Cells**

S. Muthmann (2012), x, 134 pp.

ISBN: 978-3-89336-774-0

Band / Volume 134

**Remote sensing of sun-induced fluorescence for improved modeling of gross primary productivity in a heterogeneous agricultural area**

A. Schickling (2012), xvi, 135 pp.

ISBN: 978-3-89336-775-7

Band / Volume 135

**Untersuchung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in mikrokristallinen Siliziumlegierungen mit Hall-Effekt und Thermokraft**

C. Sellmer (2012), 159 pp.

ISBN: 978-3-89336-778-8

Band / Volume 136

**Development of thin film inorganic membranes for oxygen separation**

H. J. Moon (2012), XII, 118 pp.

ISBN: 978-3-89336-781-8

Band / Volume 137

**Influence of Material and Testing Parameters on the Lifetime of TBC Systems with MCrAlY and NiPtAl Bondcoats**

P. Song (2012), V, 126 pp.

ISBN: 978-3-89336-783-2



Band / Volume 138

**Strömungsmechanische Modellierung eines Brenngaserzeugungssystems**

F. Scharf (2012), vi, 223 pp.

ISBN: 978-3-89336-784-9

Band / Volume 139

**Clouds and aerosol in infrared radiative transfer calculations for the analysis of satellite observations**

S. Griebach (2012), viii, 169 pp.

ISBN: 978-3-89336-785-6

Band / Volume 140

**Untersuchung zum Thin Film Low Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF) Prozess**

A. Hospach (2012), 165 pp.

ISBN: 978-3-89336-787-0

Band / Volume 141

**Development of thermal spray processes with liquid feedstocks**

A. Guignard (2012), 128 pp.

ISBN: 978-3-89336-788-7

Band / Volume 142

**Herstellung uranbasierter Keramiken mittels interner Gelierung zur Konversion trivalenter Actinoiden**

H. Daniels (2012), 154 pp.

ISBN: 978-3-89336-794-8

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter  
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



**Energie & Umwelt / Energy & Environment**  
**Band / Volume 142**  
**ISBN 978-3-89336-794-8**

 **JÜLICH**  
FORSCHUNGSZENTRUM